Chem.
280
oc

Chem.
280oc
Schönbein

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

<36630648710019

<36630648710019 S

Bayer. Staatsbibliothek

Das

Verhalten des Eisens

zum

Sauerstoff.

Ein Beitrag

zur

Erweiterung elektrochemischer Kenntnisse.

Von

Dr. C. F. Schönbein,

Professor der Chemie in Basel.

Mit 1 Steindrucktafel.

Basel,

bei Joh. Georg Neukirch.

1837.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Herrn

Michael Faraday

in London,

hochachtungsvoll zugeeignet

von dem

Verfasser.

Vorwort.

Es ist nun bald ein halbes Jahrhundert verflossen, seitdem man die Einsicht gewonnen hat, daß zwischen dem Chemismus und der Elektricität ein sehr inniger Zusammenhang besteht; und es sind auch während dieses Zeitraumes eine Menge von Thatsachen entdeckt worden, welche alle darthun, daß chemische und elektrische Thätigkeiten gegenseitig sich bedingen. Aus diesen Thatsachen haben die ersten Chemiker unserer Zeit, Berzelius und Davy, den Schluß gezogen, daß das elektrische Agens die nächste Ursache aller chemischen Erscheinungen sey, und auf denselben ein ganz neues System der Chemie gegründet. Wie scharfsinnig nun dieses auch entwickelt worden ist und wie schön es die chemischen Thatsachen untereinander verknüpft, so sind wir doch noch weit davon entfernt, eine genügende Kenntniß von den Beziehungen der Elektri-

cität zu den Affinitätserscheinungen zu besitzen. Es haben namentlich die Arbeiten der Elektrochemiker der letzten Jahre zu Resultaten geführt, welche, obgleich zu Gunsten der Ansicht sprechend, daß Elektricität und chemische Verwandtschaft idente Kräfte seyen, doch eine wesentliche Modifikation mancher Grundsätze der Elektrochemie nothwendig zu machen scheinen, und welche ganz besonders deren Fundamentalsatz in Zweifel stellen, gemäß welchem heterogene Substanzen durch bloßes gegenseitiges Berühren elektrisch polarisirt werden. Zu diesen Arbeiten rechne ich vor allen diejenigen von Faraday über den Ursprung der voltaischen Elektricität, wie auch die Untersuchungen de la Rive's über den gleichen Gegenstand. Ueberzeugt, daß die Chemie als Wissenschaft vorzugsweise durch Aufhellung des zwischen elektrischer und chemischer Thätigkeit bestehenden Zusammenhanges gefördert werden kann; mit andern Worten, daß die Mittel zur Erklärung chemischer Thatsachen dem Gebiete der Physik entnommen werden müßen, habe auch ich seit geraumer Zeit mit elektrochemischen Untersuchungen mich beschäftiget. Dieselben sind nicht ganz fruchtlos gewesen und haben zu einigen Ergebnissen geführt, welche mehrere wichtige, in unsern Tagen besonders lebhaft besprochene Fragen berühren und, wie ich glaube, auch entscheidend

beantworten. In vorliegenden Bogen finden sich die Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt. Ob nun gleich dieselben, dem größern Theile nach, schon in Poggendorff's Annalen, dem Philosophical Magazine und der Bibliothèque universelle veröffentlicht sind, so dürfte dieses Werkchen dennoch nicht als eine überflüßige Arbeit betrachtet werden. Diejenigen, welche sich für elektrochemische Studien interessiren, finden in derselben nun vereiniget, was in verschiedenen Zeitschriften zerstreut ist, und haben dadurch den Vortheil, die ziemlich große Anzahl einzelner auf einander sich beziehender Thatsachen leichter übersehen und besser verstehen zu können. Ueberdieß enthält das Werkchen Manches, was bis jetzt noch nirgends öffentlich zur Sprache gebracht worden ist, und was demselben einigen Anspruch auf Neuheit und Eigenthümlichkeit geben dürfte.

Noch muß ich bemerken, daß Keir, Fischer, Wetzlar, Fechner und Herschell schon früher einzelne interessante Beobachtungen über den eigenthümlichen Zustand des Eisens gemacht haben; eine genaue Vergleichung der vorliegenden Arbeit mit denen der genannten Naturforscher wird aber zeigen, daß jene durch diese keineswegs überflüßig gemacht ist, und daß die Resultate meiner Untersuchungen den fraglichen Gegenstand in mehr als

einer Beziehung in ein neues Licht setzen und demselben ein eigenthümliches Interesse verleihen.

Schließlich bitte ich meine Leser, die Stellen auf Seite 3 und 4, beginnend mit: „Ob ich gleich Gründe habe" und schließend mit: „die so eben angedeutete Erklärung der fraglichen Erscheinung als die richtige auszusprechen", und Seite 8 und 9, beginnend mit: „Ich komme nun ꝛc." und schließend mit: „leitende Theilchen in Bewegung gesetzt wird" als nicht geschrieben zu betrachten.

Basel den 24. Juni 1837.

Der Verfasser.

Unter allen unorganischen Säuren besizt unstreitig die Salpetersäure in wissenschaftlicher Hinsicht wie in praktischer, das größte Interesse, weßhalb dieselbe auch schon seit langer Zeit mehr als irgend eine andere Verbindung die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen und immer eine Hauptrolle in der Geschichte der Chemie gespielt hat. Wie sehr nun auch in den letzten fünfzig Jahren unsere Kenntniß über diesen merkwürdigen Körper und dessen Verhalten zu andern Stoffen erweitert worden ist, und wie geschickt auch die Hände gewesen sind, welche sich mit ihm beschäftigt haben; immer sind wir noch weit davon entfernt, denselben vollständig zu kennen und jeder Chemiker kann an ihm, bei aufmerksamer Beobachtung, Eigenschaften entdecken der räthselhaftesten Art und unerklärbar durch jetzt geltende Hypothesen. Eine Reihe von Untersuchungen, die ich mit dieser Säure in der letzten Zeit angestellt, hat mir Resultate geliefert, die meines Dafürhaltens verdienen, das Interesse der wissenschaftlichen Chemiker und Physiker in Anspruch zu nehmen, und welche namentlich dazu beitragen dürften, unsere Einsicht in den Zusammenhang der elektrischen Zustände der Körper mit ihrem chemischen Verhalten zu erweitern.

Bekanntlich zeichnen sich die meisten Stickstoffverbindungen durch ihre große Zersetzungsfähigkeit aus, und

diesen Charakter besizt die Salpetersäure in besonders hohem Grade. Die meisten Metalle z. B. zersetzen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem dieselben ihr einen Theil ihres Sauerstoffes entziehen und sich in Nitrate verwandeln. Es ist eine ebenfalls bekannte Thatsache, daß die chemische Wirkung der Salpetersäure auf oxidirbare namentlich metallische Substanzen zum Theil bedingt ist, von dem Wassergehalt derselben und daher verschiedene Resultate mit concentrirter und verdünnter Säure erhalten werden. Ein auffallendes Beispiel dieser Art liefert uns das verschiedenartige Verhalten der möglichst concentrirten und einer mehr wasserhaltigen Salpetersäure gegen das Zinn. Erstere greift dieses Metall weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst bei der Siedhitze an, während letztere mit Heftigkeit das Zinn oxidirt. Dumas sucht diese Verschiedenheit des Verhaltens durch die Annahme zu erklären, daß die Elemente der Salpetersäure bei verschiedenem Wassergehalte auf eine verschiedene innige Weise verbunden seyen, und daß es einen bestimmten Wassergehalt der Säure gebe, bei welchem sie die größte Stabilität besitze. Der gleiche Chemiker nimmt ferner an, daß eine Säure von 1,48 sich am schwierigsten zersetze und bei dieser Dichtigkeit nicht auf Zinn wirke, während eine mehr oder weniger wasserhaltige von genanntem Metall desoxidirt werde. Diese Behauptung ist schon deßhalb ungegründet, weil auch eine Säure von 1,51, die wasserfreieste welche wir darzustellen vermögen, nicht im Mindesten auf das Zinn einwirkt, ebenso wenig als diejenige, deren Dichtigkeit zwischen 1,48 und 1,51 liegt; wie ich mich hievon durch vielfache Versuche überzeugt habe. Die Du-

mas'sche Ansicht erhält aber ihre vollständigste Widerlegung durch folgende Thatsachen. Wird ein Stanniolstreifen in Salpetersäure von 1,5 nur einige Augenblicke lang eingetaucht und hierauf in die Luft gehalten, so tritt schon nach wenigen Sekunden die Oxidation des Metalles ein. Obgleich schon die kurze Zeit, welche von dem Eintauchen an bis zu dem Eintritt dieser chemischen Erscheinung verfließt, es unwahrscheinlich macht, daß während derselben von der an dem Zinn haftenden Säure so viel Wasser aus der Atmosphäre angezogen wird, um jene zur Oxidation des Metalles zu befähigen, so habe ich, damit hierüber jeder Zweifel beseitigt werde, den vorhin erwähnten Versuch in einer Luft angestellt, die vollständig durch Chlorcalcium getrocknet worden war. In dieser vollkommen wasserfreien Luft erfolgte die Oxidation ebenso, wie in feuchter, was schlagend beweist, daß die Zersetzung der Salpetersäure unter diesen Umständen nicht durch Wasser eingeleitet wird. Eben so wenig spielt aber auch der Sauerstoff der Luft bei dieser Erscheinung irgend eine Rolle, denn dieselbe tritt auch in Gasarten ein, welche dieses Element nicht enthalten. Aus den dargelegten Thatsachen ergibt sich nun das merkwürdige Resultat, daß das Zinn von concentrirter Salpetersäure nicht oxidirt wird, wenn sie dasselbe in Masse umgibt, daß sie aber leicht einen Theil ihres Sauerstoffes dem besagten Metall überläßt, wenn sie dieses nur in dünnen Schichten bedeckt. Die Chemie weist meines Wissens keine ähnliche Thatsache auf, weßhalb sie auch verdient, die Aufmerksamkeit der Chemiker in einem ganz besondern Grad in Anspruch zu nehmen. Ob ich gleich Gründe habe anzunehmen,

daß das Zinn in Berührung mit concentrirter Salpetersäure positiv elektrisch wird und dieser Zustand (im Widerspruch mit den bisherigen Annahmen) es chemisch indifferent gegen den Sauerstoff der Salpetersäure macht, und ich ferner Ursache habe, zu vermuthen, daß von dem Verhältniß der Intensität dieses elektrischen Zustandes zu der Größe der chemischen Verwandtschaft des Metalles zum Sauerstoff, das chemische Resultat der Wechselwirkung der Salpetersäure und des Zinnes abhängig, die Intensität des elektrischen Zustandes des letztern Stoffes aber bis auf einen gewißen Grad bedingt ist, von der Menge der das Metall umgebenden Säure, so wage ich doch nicht, ehe weitere Thatsachen mich dazu berechtigen, die so eben angedeutete Erklärung der fraglichen Erscheinung als die richtige auszusprechen.

Bei Weitem das interessanteste Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen das Eisen; ein Verhalten, das wie die Folge zeigen wird, für einige Punkte der elektrochemischen Theorie von großer Wichtigkeit zu werden, verspricht.

Erhizt man Feilspäne von gewöhnlichem Eisen solange bis dieselben blau angelaufen sind, so werden sie in diesem Zustand von Salpetersäure von 1,35 durchaus nicht angegriffen, selbst nicht einmal, wenn dieselbe ziemlich stark erwärmt wird. Daß dieses indifferente Verhalten des Eisens seinen nächsten Grund, in dem dasselbe in dünner Schichte umgebenden, durch das Glühen gebildeten Oxid hat, erhellt daraus, daß die angelaufenen Feilspäne durch die Erhitzung in Wasserstoffgas wieder ihre Eigenschaft erlangen, die Salpetersäure

von eben bezeichneter Stärke zu zersetzen. Daß dieses Oxid aber nicht allein dadurch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Eisen verhindert, daß es um dieses eine Art von schützender Hülle bildet, geht aus folgenden Versuchen hervor. Erhizt man das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes in der Weingeistflamme, bis es blau angelaufen ist, und bringt dasselbe nach dem Erkalten in Salpetersäure von 1,35 *), so wird von ihr weder der geglühte noch irgend ein anderer Theil des Drahtes angegriffen; es verhält sich derselbe durch seine ganze Ausdehnung hindurch völlig indifferent gegen die Säure. Jedoch ist diese Passivität des Drahtes nicht ganz unabhängig von der Temperatur der Säure; denn erhizt man diese bis auf etwa 75°, so fängt sie an, auf die gewöhnliche Weise auf das Eisen zu wirken. Es verdient hier angeführt zu werden, daß glühendes Eisen in Salpetersäure gebracht, von dieser kaum angegriffen wird. Ich machte zum Beispiel das Ende eines aus acht Drähten bestehenden Büschels glühend, tauchte dasselbe in die Säure ein, und wiederholte diese Operation 10 Mal, ohne daß ich nachher in jener mehr als schwache Spuren von Eisenoxid hätte entdecken können. Eine andere Thatsache, die Verwunderung erregen muß, ist, daß ein Minimum von oxidulirtem Eisen eine verhältnißmäßig sehr große Masse dieses Metalles gegen die Einwirkung der Salpetersäure zu schützen vermag. Ich nahm z. B. einen Eisendraht von 50′ Länge und 0,5‴ Dicke, glühte eines seiner Ende etwa 3‴ tief

*) Um Wiederholungen zu vermeiden, bemerke ich hier, daß wenn künftig von Salpetersäure die Rede ist, ich immer eine solche verstehe, welche ein spez. Gewicht von 1,35 hat.

einwärts bis zum Anlaufen, tauchte dasselbe in Salpetersäure und führte dann das andere Ende des Drahtes in die Flüssigkeit ein. Es wurde unter diesen Umständen das Eisen nicht im Mindesten angegriffen, selbst wenn man den ganzen Draht in die Säure legte. Noch auffallender erscheint die Stärke des Schützungsvermögens in folgendem Versuch: Ein etwa 16′ langer und 8 Pfund wiegender Eisenstab zur Gabel gebogen, wurde an einem seiner Ende bis zum Glühen erhitzt; das nach dieser Operation genommene Gewicht zeigte keine merkliche Vermehrung; nichts desto weniger verhielt sich aber der Stab völlig indifferent gegen die Säure, wenn dessen angelaufenes Ende zuerst in die Flüssigkeit eingetaucht wurde. Ich muß hier ausdrücklich bemerken, wie sich dieß übrigens zum voraus vermuthen läßt, daß das angelaufene Ende eines Eisendrahtes nur in dem Falle das ungeglühte schützt, wenn beide in das gleiche mit Säure gefüllte Gefäß gebracht werden. Läßt man einen gewöhnlichen Eisendraht in Salpetersäure von 1,5 tauchen, und bringt man dann den eingetaucht gewesenen Theil des Drahtes in die Säure von bekannter Verdünnung, so verhält sich derselbe ebenfalls passiv, d. h. gerade so, als wenn er mit einem geglühten Ende versehen wäre. Auch Gold und Platin mit dem Eisen in Berührung gebracht, schützen dasselbe gegen die Einwirkung der Salpetersäure. Wird z. B. ein Ende eines beliebig langen Eisendrahtes mit dem kleinsten Goldblättchen überzogen, dasselbe in Salpetersäure gebracht, und der Draht so umgebogen, daß auch dessen anderes Ende in die saure Flüssigkeit taucht, so verhält sich dieses Ende, wie überhaupt der ganze Draht, vollkommen passiv gegen die Säure.

Taucht man das eine Ende eines Drahtes in eine Lösung von Chlorplatin einige Linien tief ein, und verfährt dann, wie in dem letzten Versuch, so erhält man ein gleiches Resultat. Es erhellt also, aus diesen Thatsachen, daß concentrirte Salpetersäure, Gold und Platin in Berührung mit einem Eisendraht, die gleiche Rolle spielen, wie das durch Glühen gebildete Eisenoxid. Bevor ich auf einen andern Gegenstand übergehe, muß ich noch der Thatsache erwähnen, daß gewöhnliche Uhrfedern von der Salpetersäure nicht angegriffen werden. Es ist bereits bemerkt worden, daß die Passivität des Eisens gegen Salpetersäure nicht bei jeder Temperatur bestehe, und jene aufhöre, wenn diese über 75° gehe. Allein ein anderer Umstand bestimmt noch sehr wesentlich diese Passivität, es ist der Verdünnungsgrad der Säure. Wird diese mit einer gewissen Menge Wassers versetzt, so wirkt sie auf einen mit geglühtem Ende versehenen Eisendrath oder auf das nach irgend einer der erwähnten Weisen passiv gemachte Eisen gerade so, wie auf gewöhnliches Metall. Ich habe Säure mit ihrem einfachen, zehnfachen, hundert- ja tausendfachen Volumen Wassers verdünnt, und Drähte mit geglühten, vergoldeten, platinirten Enden in sie gebracht, und gefunden, daß dieselben sich in der Säure eben so verhielten, wie ein gewöhnlicher Eisendraht, d. h. immer angegriffen wurden.

Die merkwürdigste und auffallendste Weise, einen Eisendraht passiv gegen die Salpetersäure zu machen, ist folgende: man nehme einen mit angelaufenem Ende versehenen Eisendraht, bringe dessen anderes Ende mit dem einen Ende eines zweiten gewöhnlichen Eisendrahtes in

innige Berührung, tauche nun den oxidulirten Theil des ersten Drahts in die Säure und lasse das nach unten gerichtete freie Ende des zweiten Drahtes unmittelbar nachher in die gleiche Säure treten; es wird unter diesen Umständen keiner der Drähte angegriffen, was übrigens einem oben angegebenen Versuch nach, zu erwarten ist. Allein, was merkwürdig erscheinen muß, ist, daß der zweite Draht nicht bloß während der Berührung mit erstem indifferent bleibt, sondern in diesem Zustand verharret, selbst nachdem beide Drähte außer Berührung gesetzt worden sind. Nimmt man nun den zweiten auf diese Weise passiv gemachten Draht wieder aus der Säure heraus, bringt dessen Ende, das nicht in dieselbe eingetaucht war, in Berührung mit dem einen Ende eines dritten gewöhnlichen Eisendrahtes, führt hierauf das eingetaucht gewesene Ende des zweiten Drahtes wieder in die Säure ein, und läßt nun das freie nach unten gerichtete andere Ende des dritten Drahts ebenfalls in die Flüßigkeit treten, so werden, wie im vorigen Versuche, beide Drähte, während ihrer Berührung und nach Aufhebung derselben sich indifferent gegen die Salpetersäure verhalten. Auf gleiche Weise läßt sich vermittelst des dritten Drahtes ein vierter, durch diesen ein fünfter rc. in den passiven Zustand versetzen. Die Berührung je zweier solcher Drähte braucht jedesmal nur einen Augenblick zu dauern, damit der passive den gewöhnlichen chemisch indifferenzire. Ich komme nun zur Beschreibung einer Erscheinung, die mir von großem wissenschaftlichen Interesse zu seyn scheint und auf welche ich meine Leser ganz besonders aufmerksam zu machen mir erlaube, denn sie bietet meiner Ansicht nach, einen eigen-

thümlichen Beweis dar, für die Richtigkeit der Hypothese Faraday's, welcher zufolge der elektrische Strom nur eine eigene Thätigkeitsform der chemischen Affinität ist, und jener immer entsteht, wenn diese in einem zusammenhängenden System leitender Theilchen in Bewegung versetzt wird. Bringt man einen auf irgend eine Weise passiv gemachten Eisendraht in Salpetersäure so, daß ein Theil desselben noch über die Flüßigkeit herausragt und taucht man einen gewöhnlichen Eisendraht in die nämliche Säure ein, ebenfalls so, daß ein Theil desselben über deren Spiegel steht, so werden unter diesen Umständen die Drähte natürlich keinen Einfluß auf einander ausüben, der passive Draht wird passiv bleiben und der gewöhnliche von der Säure angegriffen werden. Berührt man aber das aus der Flüßigkeit hervorstehende Ende des letztern Drahtes mit dem ebenfalls freien Ende des passiven Drahtes, so geräth dieser im Augenblick des Kontaktes in chemische Thätigkeit, d. h. der bereits aktive Drath versetzt durch bloße Berührung den passiven in einen, dem seinigen gleichen Zustand. Hiebei kommt es gar nicht auf die Länge der aus der Säure hervorragenden Theile beider Drähte an: denn nach meinen Versuchen erfolgt unter den angegebenen Umständen die Mittheilung chemischer Thätigkeit eben so gut durch fuß- als zolllange Draththeile. Auch ist durchaus für die Mittheilung nicht nöthig, daß die Eisendrähte unmittelbar sich berühren; jeder gute Leiter kann als Medium dienen. Ich brachte z. B. mit dem freien Ende eines der Eisendrähte einen Kupferdraht in Verbindung und berührte mit dessen freiem Ende den uneingetauchten Theil des andern Eisendrahtes und bewirkte dadurch,

daß der passive Drath aktiv wurde. Es ist gleichfalls nicht erforderlich, um das passive Eisen in Thätigkeit zu versetzen, daß der andere in der Säure aktive Drath aus diesem Metall bestehe; jeder metallische Körper leistet den Dienst, vorausgesetzt jedoch, er werde von der Säure angegriffen. Es wird wohl kaum noch der besondern Bemerkung bedürfen, daß ein passiver Drath auch aktiv werde, wenn derselbe innerhalb der Säure von einem in chemischer Thätigkeit begriffenen Metall berührt wird.

Es ist vorhin bemerkt worden, daß das angelaufene Ende eines Eisendrahtes, dessen anderes Ende nur dann gegen die Salpetersäure schütze, wenn beide Extemitäten in dem gleichen säurehaltigen Gefäße sich befinden. Auch nur unter dieser Bedingung kann ein aktiver Draht dem passiven seine Thätigkeit durch Berührung mittheilen. Bringt man Letzteren z. B. in ein Gefäß mit Salpetersäure und einen andern gewöhnlichen Eisendraht in ein zweites, die gleiche Flüssigkeit enthaltend, so werden die beiden Drähte durchaus keine Wirkung auf einander ausüben, wenn man deren aus den Gefäßen hervorragenden Theile in Berührung setzt. Unter gewissen Umständen kann jedoch der passive Draht durch die Berührung des aktiven nicht thätig gemacht werden, selbst wenn beide Dräthe in dem gleichen säurehaltigen Gefäße sind. Biegt man einen etwa 6″ langen gewöhnlichen Eisendraht zur Gabel, setzt deren Biegung mit dem einen Ende eines 4″ langen andern Eisendrahtes in Berührung, läßt dann das andere angelaufene Ende dieses Drahtes in die Salpetersäure tauchen und führt hierauf auch die Gabel-Enden in die Flüssigkeit ein; so wird, gemäß früheren

Angaben, der in die Säure eintauchende Theil der Gabel passiv sich verhalten. Bringt man nun einen dritten gewöhnlichen Eisendraht in die gleiche Säure, und berührt hierauf mit dessen freiem Ende, den ebenfalls aus der Säure hervorstehenden Theil der Gabel, so wird diese nicht in chemische Thätigkeit gerathen; wird aber der zweite Draht von ihr entfernt, während sie mit dem dritten Draht in Berührung bleibt, so hört ihr passiver Zustand sogleich auf. Hat die Säure eine Temperatur von 30—40° so tritt noch eine andere eigenthümliche auf die Mittheilung chemischer Thätigkeit sich beziehende Erscheinung an besagter Gabel auf. Befindet sich diese in Berührung mit dem zweiten Eisendraht passiv in der Säure, und berührt man eine Gabelzinke mit einem thätigen Draht so, daß die sich berührenden Theile innerhalb der Säure liegen, so geräth nur die berührte und nicht auch die andere Zinke in Thätigkeit; entfernt man aber den zweiten mit dem angelaufenen Ende versehenen Eisendraht von der Biegung der Gabel, so wird auch deren andere bis dahin passiv gebliebene Zinke aktiv. Ein Platinadraht kann die Stelle des zweiten Eisendrahts vollkommen ersetzen. Merkwürdiger Weise können durch rein mechanische Ursachen passive Drähte aktiv werden, im Fall diese nicht mit Körpern verbunden sind, die immer wieder den passiven Zustand aufs Neue hervorrufen, wie mit Gold, Platin und Eisenoxidul. Wird ein passiver Draht stark erschüttert, dadurch z. B. daß man ihn heftig gegen den Tisch stößt, oder durch Schnellen in vibrirende Bewegung setzt, oder ihn gegen einen andern ebenfalls passiven Draht in der Säure reibt; so verwandelt er sich immer in einen aktiven.

Auch durch Abwischen, durch das eine Zeitlang dauernde Liegenlassen in der Luft, durch Berührung des mit Säure angenetzten Theiles des passiven Drahtes mit einem von ihr angreifbaren Metall, erhält man ein gleiches Resultat. Wird z. B. was letztern Fall betrifft, der mit Säure bedeckte Theil eines passiven Drahtes, mit einem Stückchen Eisen, Zink, Zinn ꝛc. nur einen Augenblick lang berührt, so wird er dadurch aktiv. Offenbar ist aber diese Wirkungsweise die gleiche, welche wir weiter oben schon kennen gelernt haben; auch mag wohl das Aktivwerden durch Abwischen von der dadurch veranlaßten Erschütterung des Drahtes herrühren. Ich war sehr begierig zu sehen, ob ein passiver Draht nicht auch zur chemischen Thätigkeit bestimmt werde, wenn man denselben in Berührung setzt mit einem nicht metallischen Körper, der in der Säure thätig ist. Zu diesem Behuf erwärmte ich Phosphor in Salpetersäure so lang, bis an demselben in reichlicher Menge Gasblasen sich entwickelten, d. h. bis er in lebhafter Oxidation begriffen war; brachte ich nun den Phosphor unter diesen Umständen mit einem passiven Eisendraht in Berührung, so beharrte dieser in seinem passiven Zustand. Eben so wenig wirkten Stückchen kohlensauern Kalkes oder Kalis auf den Draht, wenn dieselben diesen innerhalb der Säure berührten; woraus sich zu ergeben scheint, daß nur in chemischer Thätigkeit begriffene Metalle das passive Eisen durch Berührung aktiv machen können.

Die Thatsachen, von denen bisher die Rede gewesen, sind offenbar von der Art, daß man nicht umhin kann, an einen Zusammenhang derselben mit elektrischen Verhältnissen zu denken. Um einen solchen Zusammenhang

genauer zu ermitteln, brachte ich das Eisen mit Salpetersäure in Berührung, unter dem Einflusse einer voltaischen Säule, und zwar auf folgende Weise. Ein gewöhnlicher Eisendraht wurde mit dem positiven Pole eines aus fünfzehn Elementen bestehenden Becherapparates in Verbindung gesetzt; ein Platindraht mit dem negativen Pole. Das freie Ende des letztern wurde zuerst in Salpetersäure getaucht und hierauf das ebenfalls freie Ende des positiven Eisendrahtes in die gleiche Flüssigkeit eingeführt. Unter diesen Umständen sollte man, den bisherigen Hypothesen zufolge, erwarten, daß das Eisen von der Säure noch lebhafter angegriffen würde, als dieß unter den gewöhnlichen Verhältnissen zu geschehen pflegt. Aber ganz das Gegentheil findet statt; das Eisen, als positiver Pol dienend, verhält sich vollkommen passiv gegen die Salpetersäure, und zwar merkwürdiger Weise nicht nur etwa so lang, als der elektrische Strom durch das Metall geht, sondern selbst nachdem dieses von der Säule abgetrennt oder die Strömung durch das Oeffnen des Kreises unterbrochen worden ist. Hat das Eisen nur einen Augenblick als positiver Pol funktionirt, so besitzt es alle Eigenschaften eines passiven Drahtes. Um aber ein solches Resultat zu erhalten, ist durchaus nöthig, daß die Säule auf die vorhin erwähnte Weise geschlossen werde; denn führt man z. B. den positiven Eisendraht vor dem negativen Platindraht in die Säure ein, so greift diese das Eisen mit Lebhaftigkeit an und es dauert diese Wirkung fort, selbst nachdem der Kreis durch den negativen Poldraht geschlossen worden ist. Daß der Eisendraht auf eine entgegengesetzte Weise sich gegen die Salpetersäure verhält, wenn er als negativer Poldraht

dient, braucht wohl kaum ausdrücklich bemerkt zu werden; ich erwähne jedoch bei dieser Gelegenheit noch des Umstandes, daß wenn ein passiver Eisendraht, während des Geschlossenseyns der Säule, den negativen Pol berührt, derselbe augenblicklich in chemische Thätigkeit geräth.

Die chemische Indifferenz des Eisens gegen die Salpetersäure unter den angegebenen Umständen, ist jedoch nicht das einzig Auffallende, was sich an diesem Metall der Beobachtung darbietet; eine andere Erscheinung knüpft sich wesentlich an dessen Passivität, welche ebenfalls in völligem Widerspruche mit den bisherigen Annahmen der Physiker steht. Wird nämlich die Säule auf vorhin beschriebene Weise, d. h. mit dem positiven Eisendraht geschlossen, so verhält sich dieser nicht nur passiv gegen die Salpetersäure, sondern er verbindet sich auch nicht mit dem Sauerstoff, welcher an ihm in Folge der Wasserzersetzung auftritt. Dieses Element entwickelt sich am Eisen gasförmig, gerade so, wie am Platin. Daß das Eisen nicht einmal spurenweise oxidirt wird, ergibt sich schon daraus, daß dessen Oberfläche vollkommen metallisch bleibt. Um jedoch ganz gewiß zu seyn, daß aller Sauerstoff, den das Wasser durch seine Zersetzung liefert, frei wird, maß ich die Volumina der an beiden Dräthen gleichzeitig entwickelten Gase. Da bekanntlich in einer etwas conzentrirten Salpetersäure kein Wasserstoff am negativen Pole sich entwickelt, (indem jener mit einem Theil Sauerstoffs der Säure sich verbindet) wohl aber in verdünnter, so versetzte ich die Versuchssäure mit einem dem ihrigen gleichen Volumen Wassers, wodurch ein Verdünnungsgrad erhalten wird, der schon hinreicht, um die Einwirkung des nascirenden Wasser-

stoffes auf dieselbe zu verhindern. Die Volumina der aus einem solchen Gemisch an den Poldrähten entwickelten Gas verhielten sich zu einander wie 1 : 2, d. h. der am positiven Eisen frei gewordene Sauerstoff reichte genau hin, um mit dem gleichzeitig am negativen Pole entwickelten Wasserstoff Wasser zu bilden. Das Resultat dieser Messung beweist aber auf die genügendste Weise, daß kein Eisen oxidirt worden ist. Es ist gesagt worden, daß negative Eisendrähte dieß gegen sehr verdünnte Salpetersäure nicht mehr sind, sondern von ihr angegriffen werden. Anders verhalten sich in dieser Beziehung Drähte unter dem Einflusse der Säule. Ich habe gefunden, daß der positive Eisendrath gegen eine 10, 20, 100 ja 400fach verdünnte Salpetersäure ebenso indifferent ist, als gegen die von gewöhnlicher Stärke.

Um den Sauerstoff am Eisen zu entwickeln, eignet sich am besten eine 10—20fach verdünnte Säure. Wie wasserhaltig eine Säure nun auch immer seyn mag, so muß, soll dieselbe nicht auf den positiven Eisendraht wirken und Sauerstoff an diesem sich entwickeln, die Säule immer auf eine und ebendieselbe Weise geschlossen werden und zwar, wie bereits schon angegeben, so, daß man in die Säure zuerst das freie Ende des negativen Poldrahtes einführt und dann das ebenfalls freie Ende des positiven Eisendrahtes in die gleiche Flüssigkeit taucht. Wird der Kreis auf irgend eine andere Art geschlossen, so tritt die normale Erscheinung ein; das heißt, der aus dem Wasser auf elektrischem Wege abgetrennte Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen und es bildet sich ein Eisennitrat, das in braungelb gefärbten Streifen von dem positiven Poldraht abwärts sich senkt. Ist aber auch

die Säule auf die erwähnte Art geschlossen worden, und tritt der Sauerstoff am Eisen in aller Vollständigkeit auf, so kann auf verschiedene Weise der passive Draht wieder aktiv gemacht und die Sauerstoffentwicklung unterbrochen werden. Bewegt man z. B. den Eisendraht, ohne ihn außer Verbindung mit der Säule zu bringen, schnell in der Versuchssäure herum, so hört schon nach wenigen Sekunden die Gasentwicklung an ihm auf und man bemerkt die Bildung des Eisennitrats an dem Erscheinen der vorhin erwähnten Streifen. Merkwürdig ist, daß eine langsame Bewegung diese Unterbrechung nicht herbeiführt. Wird der sauerstoffentwickelnde Eisendraht nur kurze Zeit mit dem negativen Poldraht innerhalb der Säure in Berührung gesetzt, so geht die Passivität des erstern ebenfalls verloren und es tritt die Sauerstoffentwicklung, selbst nach aufgehobener Berührung der Drähte, nicht wieder ein. Taucht man den Eisendraht, ehe er als positiver Poldraht funktionnirt hat, in irgend eine kräftige Säure (mit Ausnahme der konzentriten Salpetersäure) ein, so wird er dadurch unfähig zur Sauerstoffentwicklung gemacht, wie man mit ihm auch die Säule schließen mag. Hat nun der Eisendraht auf irgend eine der angegebenen Weisen seine Passivität verloren, so kann ihm dieselbe wieder gegeben werden, wenn man dessen eintauchendes Ende aus der Säure herausnimmt, dasselbe nur wenige Sekunden in die Luft hält, und mit ihm nachher die Säule wieder schließt.

Es ist jedoch nicht die Salpetersäure allein, in welcher am positiven Eisen der Sauerstoff frei wird; auch in andern in Wasser löslichen Säuren zeigt dieses Metall ein gleiches Verhalten. Verdünnt man z. B. Schwefel-

Säure mit seiner zwanzigfachen Menge von Wasser, und bringt in dieses Gemisch die beiden Poldrähte in der oben mehrmals erwähnten Ordnung, so entwickelt sich am Eisen Sauerstoff in reichlicher Menge. In verdünnten Lösungen von Phosphorsäure, Kleesäure, Zitronensäure, Weinsteinsäure und Essigsäure findet das Gleiche statt; nur tritt bei Anwendung von organischen Säuren bisweilen der sonderbare Umstand ein, daß der Eisendraht nicht passiv wird, selbst wenn man die Säule nach gewöhnlicher Weise schließt. Bringt man aber in einem solchen Falle das Ende des Eisendrahts, welches in die organische Säure eintaucht, einige Augenblicke in Berührung mit gewöhnlicher Salpetersäure, und schließt mit diesem Ende die Säule wieder; so tritt dann sicher die Sauerstoff-Entwicklung ein. Von allen untersuchten Säuren machte nur die phosphorichte eine Ausnahme, in der sich am Eisen auf keine Weise Sauerstoffgas entwickeln läßt. Das eigenthümliche Verhalten dieser Säure rührt aber nicht etwa daher, daß der Sauerstoff sich mit ihr zu Phosphorsäure verbindet; denn würde dieß der Fall seyn, so dürfte sich am Eisendraht kein Salz bilden; was aber in der That geschieht wie sich dieß leicht aus den bläulichten Streifen abnehmen läßt, welche sich von jenem abwärts senken.

In den wässrigen Lösungen der Alkalien, ihrer neutralen Salze, wie überhaupt in den wässrigern Lösungen aller neutralen Sauerstoffsalze entwickelt sich am positiven Eisen Sauerstoff, und zwar unabhängig von der Schließungsweise der Säule. Durchaus kein Sauerstoff wird aber am Eisen frei: in allen wässrigen Lösungen der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluor-Wasser-

stoffsäuren, der Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Sulphide und Selenide, wie verdünnt eine solche Auflösung auch seyn, und auf welche Weise die Säule geschlossen werden möge. Es oxidirt sich in solchen Fällen immer das Eisen, und zu gleicher Zeit verbindet sich mit diesem Metall das negative Element erwähnter Zusammensetzungen. Vermischt man mit der Auflösung einer Substanz, welche die Sauerstoffgas-Entwicklung zuläßt, mit einer solchen, welche diese Erscheinung verhindert, so wird in einem solchen Gemisch am Eisen auch kein Sauerstoff frei werden.

Setzt man z. B. verdünnter Salpetersäure etwas Chlorwasserstoffsäure, einer Kaliauflösung etwas Chlornatrium zu, so findet unter diesen Umständen keine Sauerstoffentwicklung statt. In Bezug auf das Verhalten des aus dem Wasser durch elektrische Thätigkeit frei werdenden Sauerstoffes gegen das als positiver Pol dienende Eisen, glaube ich aus den Ergebnissen meiner Versuche folgende Gesetze abstrahiren zu dürfen:

1) In jeder wässrigen Lösung einer Sauerstoffverbindung, welche für sich merklich chemisch auf das Eisen wirkt, wird an diesem Metalle der Sauerstoff nur bei einer bestimmten Weise der Schließung der Säule frei.

2) In jeder wässrigen Lösung einer einfacheren oder zusammengesetzteren Sauerstoffverbindung (eines Alkali oder neutralen Sauerstoffsalzes), welche für sich auf das Eisen nicht merklich chemisch wirkt, entwickelt sich an ihm der Sauerstoff, völlig unabhängig von der Schließungsweise der Säule.

3) In jeder wässrigen Lösung einer binären nicht sauerstoffhaltigen Verbindung, deren negatives Element

eine bedeutend chemische Verwandtschaft zu dem Eisen besitzt, entwickelt sich an diesem nie Sauerstoff (bei einer solchen Beschaffenheit der Zersetzungs-Flüßigkeit verbinden sich immer die beiden durch die Thätigkeit der Säule ausgeschiedenen negativen Elemente mit dem positiven Eisen). Letzteres Gesetz scheint mir eine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, und zwar aus folgenden Gründen. Erstens erhellt daraus, daß der durch den elektrischen Strom hervorgerufene Zustand des Eisens, welcher dieses Metall chemisch indifferent gegen den Sauerstoff macht, aufgehoben wird durch die gleichzeitige chemische Einwirkung des andern auf elektrischem Wege frei gewordenen negativen Elementes auf das Eisen; und zweitens, daß dieses Metall nur allein gegen den Sauerstoff und gegen kein anderes Element indifferent gemacht werden kann, daß somit auch der indifferente Zustand des Eisens gegen den Sauerstoff ohne allen Einfluß ist auf die chemische Thätigkeit dieses Metalles gegen andere mit ihm verbindbare einfache Stoffe. Von der Richtigkeit dieser Schlüße habe ich mich indessen auch auf dem direkten Wege des Experimentes überzeugt. Ein passiv gemachter Eisendraht wurde z. B. in Chlorgas oder Bromdampf gehalten, und es zeigte sich hiebei, daß beide Elemente eben so auf jenen als auf einen gewöhnlichen Eisendraht wirkten, und daß das passive Eisen nach stattgehabter Berührung mit dem Chlor auch wieder seine gewöhnliche Affinität zu dem Sauerstoffe erlangt hatte.

Nachdem mir das Eisen ein so eigenthümliches Verhalten gegen den Sauerstoff gezeigt hatte, mußte ich mich aufgefordert finden, auch dasjenige anderer Me-

talle gegen dieses Element auszumitteln. Ich stellte zu diesem Behufe mit allen Metallen, welche zu meiner Verfügung standen, die ganz gleichen Versuche, wie mit dem Eisen, an und fand zu meiner Ueberraschung, daß keines derselben in seinem Verhalten auch nur die geringste Aehnlichkeit mit demjenigen des Eisens darbot. Die untersuchten metallischen Substanzen waren: Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Antimon, Blei, Zinn, Zink, Kadmium und Messing. Sie alle wurden oxidirt, wenn sie die Rolle des positiven Poles spielten, von welcher Art auch die wässrige Zersetzungsflüßigkeit war, und auf welche Weise die Säule geschloßen werden mochte. Diese merkwürdige Thatsache beweist auf das bündigste, daß das chemische Verhalten des als positiver Pol dienenden Metalles gegen den an ihm auftretenden Sauerstoff keineswegs allein von der Größe seiner Affinität zu diesem Elemente abhängig ist, sondern noch von einer andern Ursache bedingt wird. Denn bekanntermaaßen ist die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff viel größer, als diejenige der meisten der erwähnten Metalle, und es sollten, bestimmte allein die Affinitätsgröße unter den angegebenen Umständen das chemische Resultat, namentlich das Silber, Quecksilber und Kupfer sich noch weniger oxidiren, als das Eisen.

Ich hätte sehr gern Versuche mit Nickel und Kobalt angestellt, um zu sehen, ob sie sich dem Eisen ähnlich verhalten und vielleicht ein Zusammenhang zwischen den magnetischen und chemischen Verhältnissen dieser drei Metalle bestehe. Da ich sie nicht vorräthig habe, so muß ich diese Untersuchung unterlassen, und im Interesse der Wissenschaft diejenigen Chemiker, welche im

Besitze fraglicher Metalle sind, auffordern, diese nicht unwichtige Lücke in der Reihe der von mir angestellten Versuche auszufüllen, und die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

Spätere Versuche.

Voranstehendes war bereits dem Druck übergeben, als ich eine Reihe neuer Beobachtungen über die Erregung der Passivität des Eisens machte, welche nicht minder interessant, als die schon mitgetheilten Thatsachen sind.

Unter die Substanzen, welche das Eisen durch Berührung in den passiven Zustand zu versetzen vermögen, gehört auch die salpetrichte Säure (salpetrichte Salpetersäure). Taucht man in dieselbe einen gewöhnlichen Eisendraht ein, so wird dieser durchaus nicht angegriffen, und bringt man dessen eingetauchtes Ende in gewöhnliche Salpetersäure, so verhält es sich gegen diese vollkommen indifferent und in jeder Beziehung so, als wenn es mit Gold, Platin, Eisen-Oxidul, starker Salpetersäure 2c. geschützt wäre. Eine sonderbare Thatsache ist nun, daß ein Eisendraht, den man in salpetrichte Säure getaucht, oft Stunden, ja Tage lang in der Luft liegen kann, ehe er seine Passivität verliert. Bisweilen hört aber der eigenthümliche Zustand schon nach einer Viertelstunde oder noch früher auf, ohne daß ich bis jetzt im Stande gewesen wäre, die Umstände auszumitteln, welche die verschiedene Dauer der Passivität bedingen. Bemerkenswerth erscheint mir auch die Thatsache, daß die nicht eingetaucht gewesenen Theile des Drahtes, wäh-

rend seines Liegens in der Luft, in den meisten Fällen früher corrodirt werden, als die mit der salpetrichten Säure bedeckten. Kaum braucht wohl angeführt zu werden, daß ein mit dieser Substanz geschützter Draht seine Passivität durch Eintauchen in Wasser sogleich wieder verliert. Wie reine salpetrichte Säure wirkt auch eine Verbindung derselben mit Schwefelsäure; ebenso ein Gemisch aus gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure bestehend, in welchem der Gehalt irgend einer der beiden Säuren von einem Fünftel bis zu fünf Theilen variiren kann. Mit andern Sauerstoffsäuren, als mit der angeführten, habe ich die Salpetersäure nie verbunden; es ist aber wahrscheinlich, daß concentrirte Phosphorsäure z. B. die Stelle der Schwefelsäure ersetzen kann; da ohne Zweifel letztere in ihrer Verbindung mit Salpetersäure nur dadurch die Hervorrufung des passiven Zustandes im Eisen begünstigt, als sie dieser einen Theil ihres Wassers entzieht. Auflösungen von Quecksilberprotoxid und Deutoxidnitrat erregen im Eisen ebenfalls die Passivität, und zwar selbst dann, wenn sie außerordentlich, z. B. mehrere hundert Male mit Wasser verdünnt sind; der Draht muß jedoch in letzterem Falle einige Zeit in der Quecksilberauflösung verbleiben, um in den passiven Zustand versetzt zu werden. Man könnte glauben, daß das Eisen aus besagten Auflösungen Quecksilber auf sich niederschlüge, und eine Kombination beider Metalle entstünde, ähnlich derjenigen, welche durch Eintauchen jenes Metalles in Chlorplatin erhalten wird; weiter unten werden wir aber sehen, daß dem nicht so ist, und etwas anderes die Passivität in diesen Fällen hervorruft, als das Quecksilber. Unter allen Körpern, welche mit dem Eisen

verbunden, dieses Metall gegen die Einwirkung der Salpetersäure schützen, nimmt das Bleihyperoxid, in Bezug auf den Grad des von ihm ausgeübten Schutzvermögens, den allerersten Rang ein. Die Kombination dieser Substanz mit dem Eisen läßt sich zwar schon auf eine mechanische Weise bewerkstelligen, z. B. dadurch, daß man das erwähnte Oxid mit Wasser zu einem Brei anrührt und in diesen den Eisendraht taucht. Allein auf dem angegebenen Wege ist es, wie man leicht einsieht, nicht möglich, den schützenden Körper mit dem Eisen innig zu verbinden, weßhalb auch die Passivirung mit einem so kombinirten Drahte nicht selten mißlingt. Die einzige mir bekannte Methode, eine sehr innige Berührung zwischen beiden Substanzen zu Stande zu bringen, ist, auf dem Metalle selbst das Bleihyperoxyd entstehen zu lassen. Dieß wird nur dadurch bewerkstelliget, daß man einen Eisendraht, verbunden mit dem positiven Pol einer aus etwa 15 voltaischen Elementen bestehenden Bechersäule, in eine ziemlich concentrirte Auflösung von Bleizucker einführt, welche letztere durch einen andern Draht schon mit dem negativen Pole des Apparates in Verbindung steht. Hat der Eisendraht nur ganz kurze Zeit innerhalb der Bleizuckerlösung als positiver Pol funktionirt, so besitzt er alle Eigenschaften des passivirten Eisens. Es bildet sich nämlich um ihn herum eine Schichte von Bleihyperoxid, die namentlich im feuchten Zustande sehr innig an dem Metalle haftet. Da die Bildung dieser Substanz unter den angegebenen Umständen von der Art ist, daß sie durch die Theorie nicht vorausgesehen wird, so mögen hier einige Erläuterungen am Orte seyn. In der Bleizuckerlösung sind zwei elek-

trolytische Verbindungen enthalten, das Wasser und das Bleisalz; beide Körper werden durch den Strom zersetzt, und Sauerstoff und Säure gehen an den positiven Pol. Nach den bisherigen Annahmen sollte nun das so leicht oxidirbare Eisen mit dem Sauerstoffe sich verbinden; dieß geschieht jedoch nicht, wie schon aus einer weiter oben gemachten Angabe abzunehmen ist; sondern es vereiniget sich der aus dem Wasser elektrisch geschiedene Sauerstoff mit der Basis des den positiven Eisenpoldraht umgebenden Bleisalzes zu Bleihyperoxid. Das gleiche Resultat wird bekanntlich erhalten, wenn man anstatt eines Eisendrahtes Platin anwendet. Aus dem Gesagten erhellt demnach, daß die erwähnte Bildung des Bleihyperoxids hauptsächlich dadurch bedingt ist, daß das Eisen, in Folge des es durchgehenden Stromes, seine Affinität zu dem Sauerstoff verliert und Platina ähnlich wird. Ein auf diese Weise an einem seiner Enden geschützter Eisendraht verhält sich nun nicht bloß gegen gewöhnliche, sondern selbst gegen jede noch so sehr mit Wasser verdünnte Salpetersäure vollkommen passiv. In dieser Beziehung unterscheidet sich also die Wirkungsweise des Bleihyperoxyds sehr wesentlich von derjenigen jeder andern bis jetzt bekannt gewordenen schützenden Substanz; denn wie schon oben erwähnt wurde, vermag Platin, Gold ꝛc. das Eisen nur gegen gewöhnliche, nicht aber gegen sehr wasserhaltige Salpetersäure passiv zu machen. Es übt demnach das Bleyhyperoxid auf das Eisen eine eben so stark schützende Wirkung aus, als der positive Pol einer Säule; der auch, wenn er aus Eisen besteht, nach obigen Angaben, gegen Salpetersäure von jedem Verdünnungsgrade passiv sich verhält.

Ehe ich zur Betrachtung eines andern Gegenstandes übergehe, muß ich noch einiger Passivitätserscheinungen erwähnen, die zu den interessantesten und zugleich sonderbarsten der von mir beobachteten Thatsachen gehören. Bekanntlich wird ein Eisendraht, wenn in gewöhnliche Salpetersäure gebracht, von dieser äußerst lebhaft angegriffen; nimmt man nun denselben, nachdem er einen Augenblick in die Säure eingetaucht hat, aus ihr heraus, hält ihn einige Sekunden in der Luft und bringt ihn abermals in die saure Flüßigkeit, so wird jetzt die Wirkung der letztern auf den Draht schon merklich schwächer, als im Anfang seyn. Nach drei bis viermaligem abwechselnden Eintauchen und Herausnehmen desselben zeigt sich die Reaktion beider Substanzen auf einander schon sehr schwach, und bei der fünften, spätestens bei der sechsten Eintauchung tritt eine vollständige chemische Indifferenz des Eisens gegen die Salpetersäure ein, welchen Zustand man an dessen vollkommen metallischer Oberfläche erkennt (Glanz und Farbe dieses Metalles, wenn dasselbe auf die eben angegebene Weise in den passiven Zustand versetzt worden ist, sind dem und denjenigen des Platins außerordentlich ähnlich; ein Umstand, auf den ich zwar keinen besondern Werth legen will, der aber doch erwähnt zu werden verdient, da in andern Beziehungen das passive Eisen eine so große Aehnlichkeit, ja Gleichheit mit ersterem Metalle zeigt). Um aber einen Eisendraht in gewöhnlicher Salpetersäure ohne Beihülfe einer schützenden Substanz passiv zu machen, ist wiederholtes Eintauchen und Herausnehmen eben nicht nothwendig; denn bringt man das Metall in die Säure, und läßt dasselbe darin liegen, so wird die

Reaktion mit ihrer Dauer immer schwächer, bis sie endlich ganz aufhört, und das Eisen sein platinähnliches Aussehen annimmt. Ob es nun gleich eine unendliche Anzahl von Unterschieden in der Aktionsintensität gibt, mit welcher bei konstant bleibender Temperatur der Säure, das Eisen auf letztere wirkt, so lassen sich doch zwei Hauptgrade dieser Intensität annehmen, wovon ich den einen mit dem Worte: „langsame“ Einwirkung, den andern mit dem Worte: „rasche“ bezeichnen will. Erstere ist dadurch charakterisirt, daß sie augenblicklich aufgehoben wird, sobald man das Eisen innerhalb der Säure mit Platin berührt; die rasche Einwirkung aber dadurch, daß letzteres Metall keinen Einfluß anf das Eisen unter den angegebenen Umständen mehr ausübt. Ist ein Eisendraht durch wiederholtes Eintauchen oder Liegenlassen in gewöhnlicher Salpetersäure passiv gemacht worden, so zeigt derselbe in seiner chemischen Indifferenz viel mehr Stabilität, als ein Draht, der auf irgend eine andere Weise und plötzlich von dem gewöhnlichen Zustand in seinen ungewöhnlichen versetzt worden ist. Diese größere Stabilität der Passivität ergibt sich unter anderm daraus, daß Eisen, das dieselbe besitzt, im Stande ist, einen solchen Draht, welcher die langsame Aktion im schwächsten Grade zeigt, in den völlig passiven Zustand zu versetzen; während der letztere Draht Eisen, das plötzlich passivirt worden ist, bei der Berührung aktiv macht. Eine andere Thatsache, welche gleichfalls darthut, daß nach verschiedenen Methoden indifferenzirtes Eisen verschiedene Grade der Stabilität seiner Passivität besitzt, ist, daß z. B. ein Draht durch Liegenlassen in gewöhnlicher Salpetersäure oder durch wiederholtes

Eintauchen in dieselbe passiv geworden, in der Luft viel länger in seinem eigenthümlichen Zustand verharrt, als ein unter Beihülfe einer schützenden Substanz plötzlich passivirter. Die langsame Thätigkeit eines Eisendrahtes in gewöhnlicher Salpetersäure bietet indessen noch eine andere, als die vorhin erwähnte Eigenthümlichkeit dar. In der Regel ist nämlich diese Thätigkeit nicht, wie man erwarten sollte, eine stätige, sondern eine solche, die sich stoßweise äußert. Um die fragliche Erscheinung zu veranlassen, tauche man einen Eisendraht in Salpetersäure von 1,3 bei einer Temperatur von etwa 15° R. so lange ein, bis derselbe passiv geworden. Wird nun dieser Draht innerhalb der Säure mit einem von ihr angreifbaren Metalle (am besten mit einem dünnen Kupferdrahte) berührt, so geräth er im Augenblick der Berührung in Thätigkeit; diese dauert aber nur wenige Momente an und der Draht kehrt wieder in seinen passiven Zustand zurück; er verharrt indessen in demselben auch nur wieder einige Augenblicke und wird aufs Neue aktiv. Dieser Wechsel der Zustände des Eisens findet anfänglich mit großer Regelmäßigkeit statt, und es kommen die Intervalle von chemischer Thätigkeit und Ruhe etwa einer Zeitsekunde gleich. Bisweilen tritt nun der Fall ein, daß diese Intervalle nach und nach kürzer werden, und die pulsirende langsame Aktion in die stätige und rasche übergeht; bisweilen findet aber das Gegentheil statt; die Pulsationen erfolgen mit wachsender Zeit immer langsamer, und es fällt endlich das Eisen in den Zustand dauernder Indifferenz zurück; welche aber natürlich immer wieder dadurch aufgehoben wird, daß man das Metall mit Kupfer berührt. Noch

ist es mir nicht möglich gewesen, die Ursache der Verschiedenheit dieses Verhaltens zu entdecken. Das abwechselnde Auftreten und Verschwinden von kleinen Glasblasen am Eisendraht gibt der Erscheinung das Ansehen, als fände in der Flüßigkeit eine intermittirende, von dem Metall ausgehende Phosphorescenz statt, und als würden die entlang desselben sich entwickelnden Luftbläschen von ihm abgestoßen. Befinden sich in dem gleichen mit Säure gefüllten Gefäß mehrere untereinander nicht verbundene intermittirend thätige Drähte, so findet an denselben die Pulsation nicht gleichzeitig statt; läßt man sie aber entweder innerhalb oder außerhalb der Säure untereinander in Berührung treten, so sind in dem ganzen Drahtsystem die Stoßwirkungen von gleicher Dauer und gleichzeitig, aus wie vielen einzelnen Drähten das System auch bestehen mag; und tritt an einem derselben dauernde Passivität oder stätige Thätigkeit ein, so werden die übrigen Drähte in dem gleichen Augenblick in den nämlichen Zustand versetzt. Hinsichtlich der Umstände, welche dahin streben, die beschriebene Pulsationserscheinung zu verhindern, und eine stätige chemische Thätigkeit einzuleiten, sind die Temperatur und der Wassergehalt der Säure als die wichtigsten zu bezeichnen. Ist die Säure um ein merkliches schwächer oder stärker, als die von 1,3, oder wird letztere nur wenig über 15° erwärmt, so tritt unter diesen Umständen immer die stätige und rasche Aktion ein.

Die Thatsache, daß Eisen, wenn aus ihm der Strom einer Säule in Salpetersäure tritt, passiv gegen letztere wird; wie auch der Umstand, daß man dieses Metall, soll in demselben vermittelst seiner Kombination mit einem

andern Körper der gleiche Zustand von Indifferenz hervorgerufen werden, unter Umstände versetzen muß, welche zur Erzeugung eines elektrischen Stromes erforderlich sind; diese beiden Thatsachen, sage ich, ließen vermuthen, daß die Erregung der Passivität nicht nur bei der ersten, sondern auch bei der zweiten Methode durch strömende Elektricität bedingt werde. Von Faraday, mir selbst und Andern angestellte Versuche bestätigten diese Vermuthungen vollkommen. In Figur I. repräsentire A ein mit gewöhnlicher Salpetersäure gefülltes Gefäß; o p einen Eisendraht, o dessen natürliches, p sein durch Glühen oxidirtes Ende; m n einen andern gewöhnlichen Eisendraht und dessen beiden Enden; acb den Galvanometerdraht, und a und b dessen beiden Enden. Verbindet man nun die Enden m und o mit denen von a und b; taucht hierauf zuerst p und dann n in die Säure von A ein, so wird n passiv und zu gleicher Zeit zeigt die Nadel des Galvanometers einen Strom an, dessen Richtung die Pfeile in der Figur angeben. Aus dieser Richtung ergibt sich, daß das oxidirte Ende p zu dem Ende n, wie negativ zu positiv sich verhält, oder mit andern Worten, daß n in dem nämlichen elektrischen Zustande sich befindet, in welchem ein Eisendraht ist, der die Rolle des positiven Poles einer Säule spielt. Ganz der gleiche elektrische Vorgang findet Statt, wenn das Ende p, anstatt oxidirt zu seyn, kombinirt ist mit Platin, Gold, passivirtem Eisen, Bleisyperoxid, starker Salpetersäure, salpetrichter Säure, Verbindungen dieser Säuren mit Schwefelsäure, Quecksilbernitratlösungen und (nach Faraday auch) Kohle. Es ist somit die schützende Substanz immer das negative

Element des voltaischen Paares, welches durch die Kombination des natürlichen Eisens mit einem der ebengenannten Körper gebildet wird. Als ein merkwürdiger und in wissenschaftlicher Hinsicht äußerst wichtiger Umstand muß die Thatsache betrachtet werden, daß der bei der Passivirung des Eisens in Salpetersäure entstehende Strom nur eine momentane Dauer hat, indem die Nadel bald nach der Eintauchung von n in ihre ursprüngliche Lage zurückkehrt und darin verharrt, selbst wenn man mit n die Kette auch noch so oft öffnet und wieder schließt. Wichtig ist diese Thatsache hauptsächlich deßwegen, weil sie zu beweisen scheint, daß der Strom, obgleich die Passivität im Eisen erregend, doch zur Fortdauer derselben nicht durchaus erfordert wird; daß also der eigenthümliche Zustand des Eisens an und für sich von elektrischer Strömung unabhängig ist, und jener zu dieser keineswegs in einem Abhängigkeits-Verhältniß steht, ähnlich demjenigen, in welchem z. B. der Magnetismus eines nicht natürlich magnetischen Metalles zu dem dasselbe durchgehenden Strome sich befindet. Nach Faradays und meinen eigenen Erfahrungen kann man einen Eisendraht, auf irgend eine Weise in den passiven Zustand versetzt, in Salpetersäure von 1,35 liegen lassen, ohne daß derselbe für sich selbst je wieder in chemische Thätigkeit geriethe; es ist aber offenbar, daß unter diesen Umständen von einem elektrischen Strome keine Rede seyn kann, also auch nicht davon, daß das Beharren des Eisens in dem passiven Zustande seinen Grund in einem kontinuirlichen Strome habe. Alle diese Thatsachen zusammen genommen, machen es daher wahrscheinlich, daß die chemische Natur des Eisens bei dessen Pas-

sivirung wesentlich sich verändert, und daß dasselbe dabei in einen Zustand tritt, der, wenn er fixirt werden könnte, dem Eisen den Charakter eines edlen Metalles ertheilen, es dem Platin äußerst ähnlich machen würde. Ob ich nun gleich nicht die sanguinische Hoffnung hege, es werde mir gelingen, die Fixirung dieses Zustandes zu bewerkstelligen, so dürfte dieselbe doch nicht außer dem Bereiche der Möglichkeit liegen. Wenn ich aber eine solche Vermuthung ausspreche, so muß ich, um mich nicht dem Vorwurfe der Träumerei auszusetzen, doch bemerken, daß den Gedanken an diese Möglichkeit eine Autorität mit mir theilt, welche die chemische Welt mit Recht als ihre erste betrachtet. Den Fall gesetzt, die Fixirung der Passivität gelänge früher oder später, welche wichtige Folgen würden sich aus einer derartigen Entdeckung nicht ergeben? Wir würden, um nur eines anzuführen, in dem stabilpassiv gemachten Eisen eine Art von Platin haben, das in vielen Fällen nicht nur diese in technischer Hinsicht so werthvolle Substanz, sondern auch die übrigen edeln Metalle ersetzen könnte. Der Gesellschaft ein nicht rostendes, von den Säuren nicht angreifbares Eisen zu geben, hieße ihr in der That das kostbarste Geschenk machen, welches sie je von der Chemie erhalten hat. Und welchen Einfluß müßte vollends eine solche Entdeckung auf die wissenschaftliche Chemie ausüben? Welch reiches Feld der Untersuchung den Naturforschern eröffnen? Sollten wir aber auch nicht so glücklich seyn, das Eisen in ein edles Metall umzuwandeln, so trage ich mit mehreren ausgezeichneten Naturforschern die Ueberzeugung, daß die Entdeckung der wahren Ursache des passiven Zustandes des

genannten Metalles für die Wissenschaft schöne Früchte tragen, und namentlich nicht ohne Einfluß auf die jetzige elektrochemische Theorie seyn wird. Kehren wir nach diesem kurzen Ausflug in das Gebiet der Vermuthungen und Konjekturen auf den sichern Boden der Thatsachen zurück.

Alle bisher besprochenen Erregungsweisen der Passivität des Eisens vermittelst voltaischer Kombination, waren von der Art, daß die verbundenen Körper immer in das gleiche, mit Salpetersäure gefüllte Gefäß eintauchten. Da nun aber, wie weiter oben gezeigt, die Passivirung jederzeit von einem Strome, der in Beziehung auf den passivirten Eisentheil eine bestimmte Richtung hat, begleitet ist, und dieser Strom als die nächste Ursache der Erregung der Passivität betrachtet werden muß; so ließ sich erwarten, daß letztere auch in dem Falle hervorgerufen werde; wenn die beiden Elemente des voltaischen Paares in verschiedene, mit gleicher Salpetersäure gefüllte und leitend untereinander verbundene Gefäße eintauchten. Hierüber angestellte Versuche haben mich zur Entdeckung von Thatsachen geführt, die in mehr als einer Beziehung von wissenschaftlicher Wichtigkeit sind, und welche ich, um weiter unten leichter wieder darauf mich beziehen zu können, numerirt aufzählen will.

1) In Figur 2 seyen A und B Gefäße, Salpetersäure von 1,35 enthaltend und in dieselben die beiden Enden C und D eines mit der gleichen Flüssigkeit gefüllten Hebers CED, oder die Enden eines Asbest oder Baumwollendochtes, oder die eines Platin-Drahtes eingeführt. Bringt man nun das oxidirte oder anderweitig

voltaisch-kombinirte Ende P eines Eisendrahtes PN in B und hernach das gewöhnliche Ende N in A; so sollte man erwarten: es werde N unter diesen Umständen eben so in den passiven Zustand treten, wie in dem Falle, wo P und N in das gleiche säurehaltende Gefäß eintauchen; indem die beschriebene Vorrichtung die Zirkulation des bei N entstehenden Stromes gestattet. Es findet jedoch das Gegentheil Statt, N wird aktiv.

2) Werden die beiden Gefäße A und B Figur 2. anstatt mit den vorhin genannten Mitteln, durch einen Metalldraht CED in leitende Verbindung gesetzt, dessen Enden C und D chemisch auf die Säure der Gefäße wirken, z. B. also durch Drähte von Kupfer, Silber, Messing, Eisen ꝛc., und taucht man dann nach der vorhin angegebenen Ordnung das oxidirte Ende P des Eisendrahtes PN zuerst in B und nachher das gewöhnliche Ende N in A ein, so wird N passiv. Das gleiche Resultat wird erhalten, welches auch die Substanz sey, mit welcher das Ende N geschützt ist; eben so können die Enden C und D des Verbindungsdrahtes verschiedene Metalle seyn, ohne daß dadurch eine Veränderung besagter Wirkung veranlaßt würde. Auch wenn der Theil E des Verbindungs-Drahtes aus Platin bestehet, findet die Passivirung von N Statt.

3) In Figur 3. seyen die beiden Gefäße A und B durch einen Eisendraht PN verbunden, dessen Ende P in B passiv, N in A aber aktiv seyn soll. Taucht man nun das Ende C eines gewöhnlichen Eisendrahtes CD in A und hierauf dessen anderes Ende D in B ein, so wird sich C aktiv, D aber passiv verhalten. Wie viele gewöhnliche Eisendrähte man auch nach der ange-

gebenen Weise in die Gefässe eintauchen mag; so werden alle deren Enden, die in A sich befinden, aktiv, ihre in B stehenden Enden passiv seyn; es werden mithin unter diesen Umständen die erstern Enden in den Zustand von N, die letztern in denjenigen von P treten; ohne daß aber, um dieses Resultat zu erhalten, es nöthig wäre, einen Draht mit dem andern irgendwo in Berührung zu setzen. Auch in diesem Falle kann das Ende P wie vorhin irgendwie voltaisch kombinirt seyn; ja es ist gar nicht nöthig, daß PN ein Eisendraht sey; wird nur P von der Säure nicht, N im Gegentheil aber angegriffen, und sind beide Enden gute Elektricitätsleiter, so ersetzen sie vollkommen die Stelle des Eisendrahtes PN. Es kann demnach P Platin, N Kupfer seyn.

4) Sind in Figur 4. die beiden Gefässe durch einen Eisendraht PN (vollkommen gleich demjenigen von derselben Bezeichnung im vorhergehenden Falle) leitend verbunden, und taucht man das oxidirte oder beliebig geschützte Ende p eines Eisendrahtes p n in A und hierauf dessen natürliches Ende n in B, so wird n ebenfalls passiv.

5) Werden die Gefässe A und B in Figur 5. in leitende Verbindung gesetzt vermittelst eines Drahtes PN, dessen Ende P in B passiv (so gemacht durch vorangegangenes Eintauchen in starke Salpetersäure) ist, während das Ende N in A in Thätigkeit sich befindet, und taucht man nun das Ende D eines gewöhnlichen Eisendrahtes DC in B und hierauf das andere Ende C in A ein, so geräth in dem gleichen Augenblick, wo letzteres geschieht, auch das Ende D in Thätigkeit; wie überhaupt unter den angegebenen Umständen alle die vier

Enden der beiden Drähte in dem aktiven Zustande sich befinden. Welches auch immer in den Gefässen die Anzahl von Drähten seyn mag, ähnlich demjenigen von PN, so werden alle ihre in B sich befindlichen unthätigen Enden in dem Momente aktiv, in welchem das Ende C die Säure in A berührt; mögen die Drähte an irgend einem Punkte in unmittelbarer Verbindung stehen oder nicht.

6) Läßt man die vier aus Platin bestehenden Poldrähte zweier gleicher Bechersäulen (jede aus etwa sechs voltaischen Paaren zusammengesetzt) in zwei mit Salpetersäure gefüllte Gefässe in der Art eintauchen, daß der positive Poldraht der einen und der negative Poldraht der andern Säule in das gleiche Gefäß zu stehen kommen, und bringt man nun das oxidirte Ende eines Eisendrathts in das eine, und dessen gewöhnliches Ende in das andere Gefäß, so wird letzteres Ende beim Eintauchen Passivität zeigen. Um dieses Resultat zu erhalten, ist jedoch nöthig, daß man das gewöhnliche Ende vor dem Einführen in die Säure erst aufbiegt und die Krümmung des Drahtes vor dessen eigentlichem Ende in die Flüssigkeit bringt. Verfährt man anders, so wird das natürliche Ende immer aktiv. Hiebei ist es natürlich völlig einerlei, in welches Gefäß man das oxidirte Ende bringt, vorausgesetzt nämlich die Ströme beider Säulen seyen sich an Intensität merklich gleich. Im Falle ihrer Ungleichheit aber, also z. B. bei Anwendung einer größern Anzahl von Paaren für die eine, als für die andere Säule, alles Uebrige sonst gleich, wird das gewöhnliche Ende des Drahtes nur dann passiv, wenn dessen oxidirtes Ende in dasjenige Gefäß eintaucht, worin der

positive Pol der kräftigern Säule sich befindet; bei einer entgegengesetzten Eintauchungsweise der Drahtenden geräth das gewöhnliche in chemische Thätigkeit. Versuchen wir nun eine Erklärung der eben beschriebenen Erscheinungen. Was den unter 1) enthaltenen Fall betrifft, so ist klar, daß die Säure, enthalten in dem Heber oder Asbestdocht CED, die beiden Gefäße A und B in ein einziges verwandelt; daß also dieser Fall im Grunde ganz gleich demjenigen ist, welchen Figur 1. repräsentirt. Der einzige Unterschied zwischen beiden Fällen besteht nur darin, daß im letztern der beim Eintauchen von N entstehende und die Passivität dieses Endes verursachende Strom keinen so großen Weg zu durchlaufen hat, bevor er wieder in N anlangt, als der Strom, der unter den bei 1) angeführten Umständen seinen Ursprung in N nimmt; denn hier hat er nicht nur durch die Säure beider Gefäße, sondern auch noch durch die des Hebers sich zu bewegen. Nach Faraday's Angaben (siehe Philosophical Magazine Vol. VI, p. 345, §. 1025. 1835.) sollte nun auf die Intensität dieses Stromes die Länge seines Weges durch die Säure durchaus keinen Einfluß ausüben und derselbe somit in beiden fraglichen Fällen ungeschwächt in N anlangen. Nehmen wir aber mit andern Physikern an, daß der Strom unter diesen Umständen eine Schwächung erleide; ziehen wir ferner die Thatsache in Betracht, daß Eisen, aus dem ein Strom in Salpetersäure tritt, gegen diese passiv wird, und gehen wir endlich von der Voraussetzung aus, daß ein solcher Strom eine bestimmte Intensität haben müße, um die Passivität im Eisen hervorzurufen, so wird uns begreiflich, warum N in dem unter 1) angeführten Falle

nicht in den passiven Zustand treten kann. Der Strom, der an N bei dessen Eintauchen in A entsteht, und der an und für sich von hinreichender Intensität ist, um dieses Ende zu passiviren, erleidet bei seinem Durchgang durch die Säure von A die Säure des Hebers und die des Gefässes von B eine so starke Intensitätsverminderung, daß wieder in N angelangt, er zu schwach geworden ist, die Affinität von N theils zum Sauerstoffe der Salpetersäure, theils zu dem auf elektrischem Wege aus dem Wasser geschiedenen aufzuheben, oder wenn man lieber will, derselben das Gleichgewicht zu halten. Unter solchen Umständen muß aber N wie gewöhnliches Eisen sich verhalten, und obwohl nun in Folge der eintretenden chemischen Thätigkeit ein Strom von merklicher Intensität bei N entsteht, so ist derselbe doch nicht mehr im Stande, diese Thätigkeit zu unterbrechen, und das Eisen in seinen eigenthümlichen Zustand zu versetzen. Die Fortdauer der chemischen Thätigkeit von N, trotz seines positiven Zustandes, beruht in diesem Fall ohne allen Zweifel auf dem ganz gleichen Grunde, weßhalb ein Eisendraht, dessen gewöhnliches Ende vor seinem oxidirten oder platinirten in gewöhnliche Salpetersäure eingetaucht wird, fortfährt von dieser angegriffen zu werden, selbst nachdem die Kette durch Eintauchen des platinirten Endes geschlossen ist; oder weßhalb ein als positiver Pol dienender gewöhnlicher Eisendraht, der in eine ihn angreifende Säure getaucht wird, ehe man die Säule mit ihm schließt, keinen Sauerstoff mehr an sich frei werden läßt und auf die ihn umgebende saure Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise einwirkt (S. oben S. 16). Warum wird nun aber auch bei Anwendung eines Pla-

tindrahtes als leitenden Verbindungsmittels der beiden Gefäße N aktiv? Die Ursache dieser Erscheinung liegt ebenfalls in der Schwächung des Stromes, der im ersten Augenblicke des Eintauchens von N an diesem entsteht; denn derselbe hat zunächst aus der Säure von A in das eintauchende Platinende C und dann aus dem Platinende D wieder in die Säure von B zu treten; Faraday's und de la Rive's Versuche über die Einwirkung interponirender Platinplatten auf einen durch eine Flüßigkeit sich bewegenden Strom haben aber gezeigt, daß derselbe durch solche Platten geschwächt wird, und zwar um so mehr, je unbedeutender dessen Intensität ist. Der verbindende Platindraht ist nun in unserm Versuche nichts anders, als eine zwischen den Flüssigkeiten beider Gefäße interponirende Platte, durch welche der schwache Strom sowohl bei seinem Eintritt in dieselbe, als bei dem Austritt aus derselben um ein sehr beträchtliches seiner ursprünglichen Intensitätsgröße vermindert wird. Ob nun gleich im vorliegenden Falle noch einige andere Umstände auf den Strom schwächend einwirken, so ist es doch hauptsächlich der hemmende Einfluß des Platins, welcher das Resultat bestimmt. Daß die gegebene Erklärung die richtige sey, erhellt übrigens aus der Thatsache, daß bei Anwendung einer Säule von nur wenigen voltaischen Elementen, N passiv wird; seyen die Gefässe A und B durch einen Heber oder durch einen Platindraht verbunden. Bringt man nämlich einen gewöhnlichen Eisendraht mit dem positiven Pole und einen Platin — oder mit einem oxidirten Ende versehenen Eisendraht mit dem negativen Pole besagter Säule in Verbindung, und taucht man letztern in B und erstern nachher in A ein,

so wird dieser passiv sich verhalten; und zwar so, wie leicht einzusehen, aus keinem andern Grunde, als weil der additionelle Strom der Säule den Verlust des durch das Eintauchen des natürlichen Drahtes in A entstehenden Stromes hinreichend ersetzt.

Wie erklärt sich nun aber das Passivwerden von N in dem unter 2) aufgeführten Falle? Offenbar hat der an N entstehende Strom n ↣ unter den angegebenen Umständen den gleichen Weg zu machen, als in dem Fall, wo CED ein Platindraht ist; auch ist dieser Strom in seinem Ursprunge ebenso intensiv, als derjenige des vorigen Falles. Der Unterschied zwischen beiden Fällen besteht nur darin, daß wir in dem einen Falle als Verbindungsmittel beider Gefäße ein von der Säure unangreifbares Metall, im Andern aber ein solches haben, das von derselben affizirt wird. Suchen wir nun zunächst auszumitteln, in welchen elektrischen Zuständen die Enden der eintauchenden zwei Drähte sich befinden. Es entsteht, sobald in dem fraglichen Versuche das Ende N in A eintaucht, ein Strom bei N, den wir durch n ↣; ein zweiter Strom bei C, den wir durch c ↣ und ein dritter Strom bei D, den wir durch d ↣ bezeichnen wollen. Insofern nun die beiden letztern Ströme in entgegengesetzter Richtung sich bewegen und gleich sind, heben sie sich gegenseitig auf; sie tragen also auf eine unmittelbare Weise zur Passivirung von N nichts bei und es kommt nur der Strom n ↣ der, wie bereits bemerkt, aber nur eine momentane Dauer hat, einzig und allein in Betracht. Aus dessen Richtung ergibt sich nun, daß in der Kette, welche Figur 2. darstellt, N und D die Anoden, C und P die

Kathoden dieses Stromes, oder um die ältere Sprache zu reden, die erstern positiv, die letztern Enden negativ sind. Insofern nun aber N positiv ist, tritt es nach den bereits gemachten Angaben in den passiven Zustand; und eben aus diesem Zustande folgt auch, daß der Strom n ≻→ während seines Kreisens in der Kette von seiner ursprünglichen Intensität nichts oder doch nicht so viel verloren hat, um denselben zur Passivirung von N unfähig zu machen. Es folgt also weiter aus dem passiven Zustand von N, daß besagter Strom bei seinem Eintritt in das thätige Ende C und bei seinem Austritt aus dem ebenfalls thätigen Ende D einen viel schwächeren Widerstand findet, als derjenige ist, den C und D leisten würden, im Falle sie Platin wären. Es haben nun in der That die Versuche Faraday's und de la Rive's dargethan, daß wenn in eine Flüßigkeit, durch welche sich ein Strom bewegt, Metalle interponirend gebracht werden, derselbe keine Schwächung (bei manchen Metallen wenigstens anfänglich nicht) erleidet, im Fall nämlich die Flüßigkeit auf die interponirenden Metallplatten chemisch wirkt (Siehe Philosophical Magazine 1835, vol. VI. p. 346. §. 1029.). In diesem Verhalten besagter Metalle gegen einen Strom findet nun auch das Passivwerden von N unter den bei 2) angegebenen Umständen seine vollkommene Erklärung. Meines Wissens ist bis jetzt noch nicht genügend erklärt worden, warum Platin oder überhaupt die edlen Metalle einem Strome, der aus einer Flüssigkeit in sie eintritt, oder umgekehrt aus ihnen in dieselbe übergeht, einen größern Widerstand entgegensetzen, als derjenige ist, den unter den gleichen Umständen solche Metalle leisten, welche von der strom-

leitenden Flüssigkeit angegriffen werden. Ob ich nun gleich nicht im Stande bin, die Ursache der so merkwürdigen Verschiedenheit besagten Verhaltens anzugeben, so kann ich doch nicht umhin, einige Bemerkungen und Vermuthungen über diesen Gegenstand zu äußern. Die Thatsache, daß das chemische Verhalten eines Metalles zu der leitenden Flüssigkeit immer parallel geht mit seinem Vermögen, den Strom mehr oder minder leicht aus dem Fluidum aufzunehmen oder an dasselbe abzugeben, berechtiget wohl um so mehr zu der Annahme, daß die eine dieser Eigenschaften die andere bedinge; als wir bei den verschiedenartigsten Metallen beide ohne irgend eine Ausnahme beisammen antreffen. Wodurch wird nun aber dieser Zusammenhang begründet? Man könnte vielleicht glauben, daß z. B. in dem vorliegenden Falle die um C sich bildende Nitratlösung einen ungehindertern Uebergang des Stromes aus der Säure von A in das Ende C, und eine gleiche bei D entstehende Lösung einen leichtern Austritt des Stromes aus D in die Säure von B vermittelte. Außer andern Gründen spricht folgende Thatsache gegen eine solche Ansicht. Sind nämlich die Enden C und D Platin, und versetzt man die in den Gefäßen sich befindliche Salpetersäure z. B. mit Kupfernitrat, so wird nichts desto weniger das natürliche Ende N bei seinem Eintauchen in A aktiv; was nicht der Fall seyn würde, wenn das Kupfernitrat das Eindringen des Stromes in das Platin erleichterte. Ja ich habe gefunden, daß wenn z. B. CED ein Kupferdraht ist, durch absichtliche oder gelegentliche Anhäufung des Nitrats dieses Metalles in der Säure der Gefäße, der Uebergang des in N erzeugten Stromes aus der Säure von

A in das Ende C und aus dem Ende D in die Säure von B so sehr gehemmt wird, daß N nicht mehr passiv werden kann; das Kupfer also unter diesen Umständen selbst dem Platin oder irgend einem von der Salpetersäure unangreifbaren Metalle gleich wird. In einer qualitativen Veränderung der Salpetersäure, veranlaßt durch die theilweise Auflösung der Metalle in ihr, ist demnach der Zusammenhang erwähnter Eigenschaften um so weniger zu suchen, als dadurch die Schwierigkeiten für den Fortgang des Stromes noch vermehrt werden. Ein anderer Umstand ist es aber noch, der möglicher Weise den fraglichen Zusammenhang begründen könnte. Es ist klar, daß wenn die Enden C und D irgend ein von der Salpetersäure angreifbares Metall, z. B. Kupfer oder Messing sind, und das Ende P des Eisendrahtes PN in die Säure von B und hierauf das Ende N in die Säure von A gebracht wird; im Augenblicke des Eintauchens von N, die drei vorhin erwähnten Ströme c ↣, d ↣, und n ↣ entstehen. Die beiden ersten Ströme, insofern sie sich gleich sind, und in entgegengesetzter Richtung sich bewegen, heben sich allerdings gegenseitig auf; aber es fragt sich denn doch, ob dieses dynamisch-elektrische Gleichgewicht in jeder Beziehung der absoluten Abwesenheit entgegengesetzter elektrischen Strömungen gleich zu setzen sey, mit andern Worten: ob Gegenströme nicht die Wirkung haben könnten, den Widerstand entweder gänzlich aufzuheben oder doch wesentlich zu vermindern, dem ein dritter Strom beim Uebertritt aus der Säure in das Metall, wie auch beim Uebergang aus dem Metall in die Säure begegnet. Durch die Annahme einer solchen Wirkung von Gegenströmen würde

der bestehende Zusammenhang zwischen dem angeführten chemischen und elektrodynamischen Verhalten eines Metalles wenigstens erklärlich. Im Interesse der Wahrheit muß ich jedoch hier einer Thatsache erwähnen, welche erwähnter Hypothese nicht ganz günstig zu seyn scheint. Werden vier mit gewöhnlicher Salpetersäure gefüllte Gläser so durch Metalldrähte verbunden, daß in das zweite und dritte Gefäß die beiden Enden eines Platindrahtes, in das erste und zweite, wie auch in das dritte und vierte Glas die Enden von Messingdrähten tauchen; während das erste und vierte Gefäß in keiner metallischen Verbindung stehen, und taucht man nun das geglühte Ende eines Eisendrahts in das erste, das natürliche Ende dieses Drahtes hierauf in das vierte Gefäß ein, oder umgekehrt; so wird in beiden Fällen das natürliche Ende aktiv. Unter den angegebenen Umständen haben wir aber an den Platinenden, wie an den Enden der übrigen Drähte im Augenblicke der Verbindung der beiden äußersten Gefässe durch den Eisendraht zwei Gegenströme erzeugt, durch die in die Säure eintauchenden Messingenden. Man sollte nun nach obiger Hypothese erwarten, daß der durch das Eintauchen des natürlichen Eisendrahtendes hervorgebrachte Strom unter diesen Umständen diejenige Intensität beibehalten sollte, welche zur Erregung der Passivität des natürlichen Endes nöthig ist; wie aber schon bemerkt, findet dieß nicht statt. Es besteht freilich zwischen dem Platin und dem von der Säure angegriffenen Metalle immer noch der Unterschied, daß jenes keine selbstthätig-elektrische Rolle spielt, sondern nur die anderwärts erzeugten Ströme in sich aufnimmt; während dieses die Quelle zweier Gegenströme

selbst ist. Und dieser Unterschied im Zustande beider Metalle könnte möglicher Weise doch ein verschiedenes Verhalten derselben begründen, in Beziehung auf den Grad des Widerstandes, den dieselben einem aus der Säure in sie eindringenden Strom entgegensetzen. So lange wir freilich noch keinen klaren Begriff von demjenigen haben, was die Physiker einen Strom nennen; so lang werden wir auch nicht einsehen können, auf welche Weise derselbe von der Flüßigkeit einer Kette, in deren metallische Elemente und von diesen wieder zurück in die Flüßigkeit tritt, und es wird uns deßhalb auch die wahre Ursache unbekannt bleiben, weßhalb die edlen oder minder oxidirbaren Metalle dem Strome unter den angegebenen Umständen einen größern Widerstand leisten, als die leichter oxidirbaren. Worin nun aber auch immer das Wesen eines Stromes bestehen mag; ob in der wirklichen Bewegung eines elektrischen Fluidums oder zweier durch die Elemente der Kette; oder in einer eigenthümlichen sich fortpflanzenden oscillirenden Bewegung der materiellen Theile dieser Kette; oder in einer ähnlichen Erschütterung des die Kette durchdringenden Aethers; so viel läßt sich wohl beweisen, daß der Unterschied des erwähnten Verhaltens der Metalle nicht unmittelbar in ihrer qualitativen Verschiedenheit begründet, sondern daß derselbe zunächst bedingt ist, durch die chemischen Beziehungen der Metalle zu der Flüßigkeit; oder noch genauer ausgedrückt, durch das Stattfinden oder nicht Stattfinden einer chemischen Aktion an denselben. Diesen wichtigen Beweis liefert uns das Eisen. Ist der Verbindungsdraht Fig. 2. CED gewöhnliches Eisen; sind also die Enden C und D in den Gefäßen

chemisch thätig, so wird, wie bereits schon bemerkt, N bei seinem Eintauchen in A passiv; befindet sich aber C und D im passiven Zustande; so ist die Passivirung von N unmöglich; oder was das Gleiche sagen will, so leisten diese Enden dem in N entstehenden Strome einen eben so großen Widerstand, als wenn sie aus Platin bestünden. Nun ist aber das passive Eisen immer noch Eisen; also qualitativ sehr wesentlich verschieden von dem Platin und doch verhalten sich beide Metalle in Bezug auf die Schwierigkeit, mit der sie den Strom aus der Flüssigkeit aufnehmen, oder an sie abgeben, vollkommen gleich. Es hat demnach auch die Verschiedenartigkeit des fraglichen Verhaltens der Metalle seinen Grund nicht unmittelbar in deren substanziellen Verschiedenheit; sondern in dem Unterschied ihrer chemischen Wirkung auf die Flüßigkeit. Ob nun die chemische Thätigkeit als solche den Eintritt des Stromes aus der Flüßigkeit in das Metall erleichtert; oder nur insofern, als dieselbe entgegengesetzte Ströme (in dem vorliegenden Falle an den Enden C und D) veranlaßt, will ich unentschieden lassen; ob ich gleich einige Gründe für die Vermuthung habe, daß letzteres der Fall sey. Meines Erachtens verdient übrigens dieser Gegenstand alle Aufmerksamkeit der Physiker; da er mit der Theorie der Säule innig verknüpft ist, und die hieher gehörigen Untersuchungen Faraday's und de la Rive's, wie schöne Resultate dieselbe auch geliefert haben, doch bei weitem nicht hinreichen, die dunkle Sache in ein klares Licht zu setzen. Noch muß, ehe ich weiter gehe, einer Thatsache erwähnt werden, welche zu kennen für eine künftige Erklärung der Passivitätserscheinungen unumgäng-

lich nothwendig ist, und auf die wir später wieder zurückkommen müßen. Wird in Figur 2. das Ende P eines Eisendrahtes PN, anstatt durch Glühen oder Platiniren durch Eintauchen in starke Salpetersäure passiv gemacht; so tritt N beim Eintauchen in A ebenfalls in den passiven Zustand. Da nun aber P, wie die Figur zeigt, die Kathode für den Strom ist, der bei N entsteht und dasselbe passivirt; ein passiver Eisendraht aber, wie dieß früher schon gezeigt wurde, aktiv wird, wenn aus der Salpetersäure ein Strom in ihn eintritt; so sollte man erwarten, daß P als Kathode thätig werde. Die Erfahrung lehrt aber, daß dieß nicht geschieht. Aus dem Nichtthätigwerden von P unter den angegebenen Umständen läßt sich die Folgerung ziehen, daß natürliches Eisen zur Erregung seiner Passivität einen schwächern Strom nöthig hat, als derjenige ist, durch welchen passives Eisen zur chemischen Thätigkeit bestimmt wird. Die Richtigkeit dieser theoretisch nicht unwichtigen Folgerung habe ich übrigens auch durch unmittelbare Versuche ausgemittelt. Wie leicht einzusehen ist, beruht aber gerade auf diesem Umstande die Möglichkeit der Passivirung des natürlichen Eisens durch das passive Metall, oder die Mittheilung der Passivität von Eisendraht zu Eisendraht. Nehmen wir z. B. in dem vorliegenden Falle an, die Kathode P würde durch den Strom n ⤳ thätig gemacht; so müßte nothwendig in dem Augenblicke des Eintretens dieser Thätigkeit an P ein Strom entstehen, der denjenigen von d ⤳ aufhöbe; dieß hätte aber zur weitern Folge, daß das passive N die Kathode für den starken und kontinuirlichen Strom c ⤳ und eben deßhalb auch in den aktiven Zustand ersetzt würde.

Gehen wir nun zur Würdigung des unter 3) enthaltenen Falles über. Wird in Figur 3., nachdem die Enden P und N in die Gefässe B und A gebracht sind, das Ende C des natürlichen Eisendrathes CD in die Säure von A getaucht, so muß jenes von dieser angegriffen werden; da unter diesen Umständen noch keinerlei Art von Strömung Statt finden kann. Bringt man nun aber auch das Ende D in die Säure von B; so entstehen die beiden Gegenströme n ⤚ und c ⤚, welche sich gegenseitig aufheben und überdieß ein momentaner Strom d ⤚, der eben D passivirt. Vergleichen wir nun den unter 2) enthaltenen Fall mit dem vorliegenden in Beziehung auf die in beiden stattfindenden Ströme; so können wir nicht umhin, zwischen denselben eine vollkommene Uebereinstimmung zu finden. In beiden Fällen haben wir nämlich zwei kontinuirliche sich aufhebende Gegenströme, und einen dritten von nur momentaner Dauer, der die Ursache der Passivirung von N in dem einen Falle, von D in dem andern ist, und zu welchem Strome diese Enden als Anoden sich verhalten. Der Unterschied zwischen beiden Fällen besteht einzig nur in dem Umstande, daß in dem einen die Gegenströme in verschiedenen Gefäßen entspringen; (in Fig. 2. an dem Ende C in A und an dem Ende D in B) während in dem andern Falle die Gegenströme in dem gleichen Gefässe entstehen (in Figur 3. an den Enden N und C in dem Gefässe A). Dieser Unterschied ist aber, wie leicht einzusehen, durchaus unwesentlich; da in beiden Fällen der passivirende Strom, während seines Kreisens durch die Kette auch einen und denselben Weg zu machen, d. h. den gleichen Widerstand zu erfahren, folglich auch die gleiche Schwächung zu

erleiden hat. In dem bei 2) angegebenen Falle leistet diesen Widerstand das passive Ende P, in dem unter 3) erwähnten ebenfalls das passive P. Ist nun im erstern Falle der Strom intensiv genug, um N in den passiven Zustand zu versetzen, so muß er auch in letzterm D passiviren können. Ueber Fall 3. muß ich schließlich noch die Bemerkung machen, daß das passive Ende P (so gemacht durch Eintauchen in starke Salpersäure) obgleich, Kathode für den Strom d↣ aus den gleichen Gründen nicht aktiv wird, weßhalb in Fall 2) das passive Ende P (ebenfalls durch die erwähnte Säure in diesen Zustand versetzt) in seiner Passivität verharrt. Was nun den unter 4) enthaltenen Fall betrifft, so erklärt sich derselbe auf folgende Weise. In dem Augenblick, wo n in die Säure des Gefässes B eintaucht entstehen zwei Ströme; ein Strom n'↣ an dem Ende n, ein anderer n↣ an dem Ende N. Wie dieß die Pfeile in der Figur zeigen, bewegen sich die beiden Ströme in gleicher Richtung und es ist für dieselben das Ende n die Anode. Dem Strom n'↣ darf aber in diesem Falle die Passivirung von n nicht allein zugeschrieben werden; denn derselbe wird durch den ihm bei den passiven Enden P und p begegnenden Widerstand so stark geschwächt, daß er in n wieder angelangt, dieses nicht mehr für sich allein in den passiven Zustand versetzen kann. Indem nun aber der Strom n↣ zu ihm sich gesellt, wird sein erlittener Verlust mehr als hinreichend gedeckt und es sind die vereinigten Ströme, welche n passiv machen.

Suchen wir nun die in Fall 5) erwähnten Thatsachen zu erklären. Wird nach hergestellter Verbindung der beiden Gefässe A und B in Figur 5 durch den Draht NP

das Ende D eines natürlichen Eisendrahtes CD in die Säure von B eingetaucht, so muß D von der Säure angegriffen werden; da unter diesen Umständen noch keine Strömungen irgend einer Art Statt finden können. Bringt man nun aber auch das Ende C in die Säure von A, so werden im Augenblicke seines Eintauchens C und P die Kathoden der beiden Ströme n ⤚ und d ⤚, und diese elektrische Beziehung beider Enden zu den erwähnten Strömen ist es auch, welche das gleichzeitige Thätigwerden von C und P bedingt. Befinden sich nun mehrere Drähte ähnlich demjenigen von NP in den Gefäßen, so ist klar, daß alle deren passive in B sich befindlichen Enden die Kathoden sind: zunächst für die Ströme, welche die in A stehenden aktiven Enden dieser Drähte erzeugen, und dann auch noch für den in D entstehenden Strom. Aus Gründen, die weiter oben schon angegeben sind, gelangen aber diese Ströme mit einer solchen Intensität in die passiven Enden, daß sie hinreicht, um letztere in den aktiven Zustand zu versetzen. Kaum braucht wohl noch bemerkt zu werden, daß sobald alle Drahtenden in beiden Gefäßen chemisch thätig sind, jede elektrische Strömung aufhört; insofern die Summe chemischer Thätigkeiten in dem einen Gefäße der Summe der Thätigkeiten im andern gleich ist. Noch muß ich hier der Thatsache erwähnen, daß P auch aktiv wird, wenn C vor dem Versuch geglüht worden ist, oder aus Platin besteht. In diesem Falle würde der Strom d ⤚ wegen des Verlustes, den er an den beiden passiven Enden P und C erleidet, nicht mehr zur Aktivirung von P hinreichen; dieser Verlust wird aber gedeckt durch den Strom n ⤚, welcher, wie Fig. 6.

zeigt, mit dem Strome d>> einerlei Richtung hat, und für welchen P ebenfalls Kathode ist. Wie man leicht sieht, bietet die zuletzt angeführte Thatsache genau den entgegengesetzten Fall von demjenigen dar, der unter 4) aufgeführt ist; denn wie in jenem zwei Ströme, für welche P Kathode ist, zur Erregung der Aktivität konkurriren, so sind es in diesem Falle auch wieder zwei Ströme, welche in n die Passivität hervorrufen.

Was nun endlich die unter 6) erwähnten Thatsachen betrifft; so scheinen sie mir noch von so räthselhafter Art zu seyn, daß jetzt schon eine genügende Erklärung derselben wohl noch unmöglich ist. Ich will jedoch einige Andeutungen Behufs einer solchen versuchen. Die oben beschriebene Anordnung beider Säulen ist so, daß letztere eine geschlossene Kette bilden. Tauchen in die beiden mit Salpetersäure gefüllten und die Polarplatindrähte aufnehmenden Gefässe die beiden Enden eines Metalldrahtes ein; so ist klar, daß diese Enden in keinem elektrischen Gegensatze zu einander stehen können, da sie beide gleichzeitig Anoden und Kathoden, also eigentlich keines von beiden sind. Daraus folgt nun auch, daß die Ströme der Säulen keinen Einfluß auf die Enden des bei 6) angeführten Eisendrahtes ausüben und die Passivirung des Eisens unter den angegebenen Umständen einzig und allein dem Strome zuzuschreiben ist, der beim Eintauchen des natürlichen Endes des Eisendrahtes entsteht. Dieser Strom hat nun aber, ehe er wieder in das Eisen zurückkehrt, zu wiederholten Malen von der Salpetersäure in die Platindrähte und aus diesen wieder in die Säure zu treten. Ein solcher Ein- und Austritt sollte aber, obigen Erfahrungen gemäß, den besagten

Strom so sehr schwächen, daß er unvermögend wäre, das natürliche Ende des Eisendrahtes passiv zu machen. Nichts desto weniger tritt aber dieses Ende in den passiven Zustand; folglich hat auch der Strom während seines Kreisens nichts von seiner Energie verloren. Es fragt sich nun, wodurch denn für ihn die bekannten Widerstände aufgehoben worden sind. Auf diese Frage kann ich nur mit der Vermuthung antworten, daß es die Ströme der Säulen seyn mögen, welche auf ihre Kosten dem an dem natürlichen Eisendrahtende entstehenden Strom freie Bahn machen. Daß dieses Drahtende vor dem Versuche aufgebogen werden muß, damit es bei seinem Eintauchen passiv werde, scheint, theilweise wenigstens seinen Grund in der Verschiedenheit zu haben, welche zwischen einer frischen und alten metallischen Oberfläche besteht; denn feilt man die Biegung vor dem Eintauchen an, so wird sie ebenfalls aktiv, gerade so, als wenn man das frisch abgekneipte Ende eintaucht. Jedoch scheint auch der Grad der Rauhigkeit der Oberfläche des Metalles einen Einfluß auszuüben; da meinen Erfahrungen zufolge, Eisen mit glatter Oberfläche durchschnittlich leichter in dem passiven Zustand sich versetzen läßt, als Eisen, das der Säure eine rauhe Oberfläche oder Spitzen darbietet. Wird übrigens der Eisendraht an einem seiner Enden, anstatt geglüht, mit Bleihyperoxid, nach der oben angegebenen elektrochemischen Methode kombinirt, so wird das natürliche Ende dieses Drahtes beim Eintauchen passiv, ohne daß es nöthig wäre, dasselbe aufzubiegen. Was nun die weitere bei 6) erwähnte Thatsache anbelangt, daß bei ungleicher Anzahl der Plattenpaare der beiden Säulen

nur dann das natürliche Ende des Eisendrahtes passiv wird, wenn dessen geglühtes Ende in dasjenige Gefäß eintaucht, das den positiven Poldraht der kräftigern Säule aufnimmt; so findet dieselbe ihre Erklärung darin, daß in diesem Falle das geglühte Ende die Kathode, das natürliche Eisendrahtende aber die Anode für einen Theil des Stromes der kräftigern Säule ist. Es befindet sich daher das letztere Ende ganz in dem gleichen Zustande, in welchem ein Eisendraht ist, der den positiven Pol einer Säule bildet. Ein solcher Draht aber; wie wir dieß weiter oben gesehen haben, verhält sich gegen die Salpetersäure passiv.

Alle die bisher besprochenen Thatsachen setzen es meines Erachtens außer allen Zweifel, daß zwischen den Erscheinungen von Aktivität und Passivität, wie sie sich namentlich an dem, in Salpetersäure eintauchenden Eisen zeigen, und den elektrischen Strömungen, die gleichzeitig in diesem Metalle Statt finden, ein sehr inniger Zusammenhang besteht. Es sind aber diese Thatsachen noch nicht von der Art, daß sie uns eine Einsicht in die Natur der Passivität und in den Zusammenhang dieses merkwürdigen Zustandes des Eisens mit elektrischer Strömung gewähren. Zwar sind bereits mehrere Erklärungsversuche hierüber gemacht worden; wie ich aber weiter unten zeigen werde, kann man keinen derselben als genügend betrachten.

Verhalten des Eisens zu einigen Sauerstoffsalzen.

Aus mehreren der oben erwähnten Thatsachen läßt sich abnehmen, daß das Eisen passiv sich verhalten kann, nicht nur gegen den Sauerstoff der Salpetersäure; sondern auch gegen das gleiche Element enthalten in andern Verbindungen, und daß somit die Passivität des genannten Metalles keine isolirte Erscheinung ist, sondern allgemeine Beziehungen darbietet. Folgende Darlegung der Resultate aus Versuchen, die ich mit mehreren Metallsalzen und Eisen angestellt habe, wird das eben Gesagte außer Zweifel setzen.

Führt man einen gewöhnlichen Eisendraht, der mit dem positiven Pole einer aus etwa 15 voltaischen Elementen bestehenden Bechersäule verbunden ist, in eine wässrige Kupfervitriollösung von beliebigem Konzentrationsgrade ein und wird hiedurch die Säule geschlossen; so wirkt das Eisen nicht im mindesten auf die Salzlö-lösung ein; d. h. es schlägt sich auf dem Eisendraht keine Spur von Kupfer nieder, es erleidet die Oberfläche des Drahtes keine wahrnehmbare Veränderung und es entwickelt sich an ihr während der Dauer der Thätigkeit der Säule fortwährend Sauerstoffgas; kurz es verhält sich der Eisendraht gerade wie Platin. Wird aber der Durchgang des Stromes durch den Draht nur für

einen Augenblick unterbrochen, z. B. dadurch, daß man den negativen Poldraht aus der Kupferlösung nimmt, oder ein Element von der Säule entfernt; so schlägt sich unmittelbar nach Oeffnung des Kreises Kupfer auf dem Eisendrahte nieder. Eine solche Kupferfällung wird auch veranlaßt, wenn man die beiden Poldrähte innerhalb der Vitriollösung sich berühren läßt. Diese Thatsachen setzen meines Bedünkens außer Zweifel, daß das Eisen keine Affinität äußert, sowohl zu dem Sauerstoff des Kupferoxids, als zu demjenigen des durch voltaische Thätigkeit zersetzten Wassers, solange ein Strom von der angegebenen Richtung aus dem Metalle in die Kupfersalzlösung geht; und daß dieser Zustand chemischer Indifferenz aufhört, sobald durch das Eisen kein elektrischer Strom mehr in das gelöste Metallsalz tritt. Daß ein Eisendraht, der die Rolle des negativen Poles einer Säule spielt, kupferfällend wirkt, sich aktiv gegen die Lösung verhält, wird wohl nach dem Gesagten keiner ausdrücklichen Erwähnung bedürfen; es verdient aber der Umstand erwähnt zu werden, daß wenn ein Eisendraht auf eine weiter unten anzugebende Weise passiv gemacht worden ist, derselbe, als negativer Pol dienend, in den thätigen Zustand versetzt wird. Aus dieser Thatsache folgt, daß durch einen Strom, der aus der Kupferlösung in einen passiven Eisendraht tritt, in diesem wieder seine Affinität zu dem Sauerstoffe erregt wird. Das Verhalten eines als positiver Pol funktionirenden Eisendrahtes gegen Kupfervitriolauflösung mußte es wahrscheinlich machen, daß Eisen, durch geeignete voltaische Kombination mit sogenannten elektronegativen Substanzen, gegen besagte Metallsalzlösung auf eine gleiche Weise

passiv gemacht werden könne; wie dieß in Beziehung auf die Salpetersäure möglich ist. Wird das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes bis zum Anlaufen erhitzt, und dasselbe in die Vitriollösung getaucht; so verhält sich ein solcher Draht keineswegs passiv, da sich gleich im ersten Momente des Eintauchens auf allen Theilen desselben Kupfer niederschlägt. Ein gleiches Verhalten zeigt ein Eisendraht, der mit Platin, Gold, salpetrichter oder rauchender Salpetersäure kombinirt ist. Taucht man aber das eine Ende des Eisendrahtes nur einige Sekunden lang in eine wässrige Lösung von salpetersaurem Quecksilberprotoxid ein, bringt dann dasselbe in die Metallsalzlösung; so wird der Draht an allen seinen Theilen chemisch indifferent gegen das Kupfersalz seyn. Diejenige Substanz indessen, welche das Eisen am kräftigsten gegen den Sauerstoff des Kupferoxids schützt und welche, mit diesem Metalle voltaisch kombinirt, die interessantesten Erscheinungen in der Kupferauflösung veranlaßt, ist das Bleihyperoxid. Ueberzieht man das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes auf die weiter oben angegebene elektrochemische Weise mit einer Schichte des braunen Bleioxids, taucht dasselbe in das gelöste Kupfersalz ein und bringt hierauf auch das andere natürliche Ende des Eisendrahts in die Flüssigkeit; so wird dieses Ende eben so wenig Kupfer fällen, als das erste oder irgend ein eintauchender Drahttheil. Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, daß ein solches Resultat von der Länge des Versuchdrahtes völlig unabhängig ist. Wird nun aber das mit Bleihyperoxid versehene Drahtende aus der Flüßigkeit entfernt, während das andere Ende in derselben verbleibt; so geräth letzteres in che-

mische Thätigkeit, d. h. schlägt Kupfer nieder. Läßt man umgekehrt das voltaisch kombinirte Ende in der Salzlösung und entfernt aus derselben das gewöhnliche oder passivirte Ende, so erscheint auf diesem in dem Augenblick, wo es die Flüßigkeit verläßt, ein Kupferhäutchen. Eine unerläßlich nothwendige Bedingung sowohl für die Erregung als die Fortdauer der Passivität des natürlichen Endes gegen die Kupferlösung ist demnach unter den angegebenen Umständen: gleichzeitige Anwesenheit beider Enden in der Flüßigkeit. Diese Bedingung ist nun aber offenbar die gleiche, welche das Eintreten eines Stromes erfordert; und wie man sogleich sehen wird, entsteht in der That auch ein solcher unter diesen Umständen. In Fig. 1. sey das natürliche Ende o, eines Eisendrahtes op, mit dem Galvanometerende b verbunden, p sey das mit Bleihyperoxid überzogene Ende des gleichen Eisendrahtes; mn sey ein gewöhnlicher Eisendraht, und dessen Ende m mit dem Galvanometerende a in Verbindung; A sey endlich ein Gefäß mit Kupfervitriollösung gefüllt. Wird nun das Ende p und hierauf das Ende n in die Flüßigkeit eingeführt, so tritt n in den passiven Zustand und es entsteht zu gleicher Zeit ein Strom, dessen Richtung durch die Pfeile angegeben ist. Aus dieser Richtung ergibt sich aber, daß n die Anode, p die Kathode für diesen Strom ist; n also zu p, wie positiv zu negativ sich verhält. Weiter oben haben wir gesehen, daß die Passivirung von mn in Salpetersäure von einem gleichen Strome begleitet ist, und es bieten somit beide Fälle die größte Analogie dar. Ein Unterschied findet jedoch zwischen ihnen Statt, und dieser ist so wichtig, daß er hervorgehoben zu werden, in mehr

als einer Hinsicht verdient. Ist nämlich der Draht mn einmal passiv gegen Salpetersäure von 1,35 geworden, so verharrt derselbe in diesem Zustande, selbst wenn der schützende Draht op aus der Säure herausgenommen wird; während dieß, wie so eben bemerkt, nicht der Fall ist, wenn man bei diesem Versuch anstatt Salpetersäure, die Kupfervitriolauflösung anwendet. Aus diesem Unterschied des Verhaltens ergibt sich die Unmöglichkeit, die Passivität des Eisens gegen das Kupfersalz von Draht zu Draht überzutragen in der Art, wie dieß so leicht in Beziehung auf die Salpetersäure geschehen kann (S. oben S. 8). Es erhellt ferner aus gedachtem Unterschied, daß das mit Bleihyperoxid voltaisch kombinirte Eisen oder ein als positiver Pol funktionirender Eisendraht gegen die Vitriollösung ganz unter den gleichen Umständen passiv oder aktiv wird, unter welchen das genannte Metall diesen Wechsel von Zuständen in der verdünnten Salpetersäure zeigt. Versetzt man das Eisen gegen die Kupfersalzlösung unter Umstände, denen gleich, welche weiter oben in den Fällen 1—6 mit Beziehung auf die Salpetersäure beschrieben sind, so werden Resultate erhalten, welche die größte Analogie haben mit den daselbst erwähnten Thatsachen; vorausgesetzt, es werde in allen Fällen, anstatt eines oxidirten oder platinirten Eisendrahtendes, wie es dort geschehen, ein mit Bleihyperoxid versehenes Ende in Anwendung gebracht. Ist also in Fig. 2. CED ein mit Kupfervitriollösung gefüllter Heber, oder ein mit dieser Flüßigkeit getränkter Docht, oder ein Metall, das nicht auf die in den Gefäßen A und B enthaltene Kupfersalzlösung chemisch wirkt, wie z. B. Platin, Gold ꝛc.; ist ferner P das mit

Bleihyperoxid bedeckte Ende eines Eisendrahtes PN und taucht man, nach hergestellter Verbindung der beiden Gefässe durch CED, das Ende P in A und hierauf das natürliche Ende N in A ein; so wird N unter den angegebenen Umständen ebenso wenig passiv, als dieß der Fall seyn würde, wenn wir statt der Kupferauflösung gewöhnliche Salpetersäure in Anwendung brächten. Ist aber CED ein Metall, das zersetzend auf die Vitriollösung, enthalten in A und B, einwirkt, z. B. gewöhnliches Eisen, Zinn, Zink, Kadmium rc.; so wird N passiv, falls man die Enden des Drahtes PN auf die vorhin angeführte Weise in die Gefässe eintaucht. Ein bemerkenswerther Umstand ist, daß auch Kupfer die Stelle der eben genannten Metalle vertreten kann; ein Verhalten, auf das wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Befindet sich in Fig. 3. das mit Bleihyperoxid kombinirte Ende P eines Eisendrahtes PN in der Kupferlösung von B, das thätige Ende N dieses Drahtes in der gleichen Flüßigkeit von A; bringt man das Ende C eines gewöhnlichen Eisendrahtes CD in letzteres Gefäß und hierauf das andere Ende D in B; so wird D in den passiven Zustand versetzt. Ist in Fig. 4. nicht nur P, sondern auch p mit Bleihyperoxid versehen, so wird n in B, falls p zuerst in A eintaucht, ebenfalls passiv. Um mit der Kupferauflösung ein Resultat zu erhalten, ähnlich dem, welches bei Fall 5) in Beziehung auf Salpetersäure angegeben ist, bringe man in Fig. 7. das mit Bleihyperoxid bedeckte Ende P eines Eisendrahtes PN in B, dessen gewöhnliches Ende N in A, tauche dann das Ende C eines gewöhnlichen Eisendrahtes CD in A und dessen anderes Ende D hierauf

in B ein. Nach vorhin gemachter Angabe wird unter diesen Umständen D passiv; wie überhaupt die in B sich befindlichen Enden einer beliebigen Anzahl gewöhnlicher Eisendrähte, wenn auf gleiche Weise wie CD eingetaucht, in den passiven Zustand treten. Bringt man nun das Ende F eines natürlichen Eisendrahtes FE in B und hierauf das andere Ende E in A, ohne daß eines dieser Enden die übrigen Drähte berührte; so werden alle passiven Enden in B in dem nämlichen Augenblicke thätig oder kupferfällend, wo E die Kupfersalzlösung in A berührt, und es finden sich überhaupt unter den angegebenen Umständen alle Drahtenden in beiden Gefäßen in chemischer Thätigkeit. Was nun endlich die unter 6) oben angeführten Thatsachen betrifft, so findet auch hier zwischen dem Verhalten der Salpetersäure und der Kupfervitriollösung zu dem Eisen die vollkommenste Uebereinstimmung statt; immer vorausgesetzt jedoch, es werde bei dem Versuche, anstatt eines oxidirten Eisendrahtendes ein mit Bleihyperoxid versehenes in Anwendung gebracht. Es wurde oben unter 6) bemerkt, daß das zu passivirende Ende des Eisendrahtes vor seinem Eintauchen in Salpetersäure aufgebogen werden müße. Ein solches Verfahren ist nun bei der Passivirung des Eisens in Kupferauflösung unter den angegebenen Umständen durchaus nicht nöthig; wie es übrigens auch in Beziehung auf Salpetersäure nicht erfordert wird, im Falle man bei dem Versuche einen Eisendraht mit bleihyperoxidigem Ende anwendet. Alle die letzt besprochenen Thatsachen beweisen wohl auf die genügendste Weise die Richtigkeit der vorhin geäußerten Behauptung, gemäß welcher das Eisen in der Kupfervitriollösung Passivitätserscheinungen

veranlaßt, vollkommen analog denen, welche das gleiche Metall in der gewöhnlichen Salpetersäure zeigt. Die Vollständigkeit einer solchen Analogie berechtiget uns aber auch zu der Annahme, daß beiden Reihen von Erscheinungen eine und eben dieselbe Ursache zu Grunde liegt. Es ist vielleicht hier der geeignetste Ort, die Frage zu stellen und zu beantworten: warum das Bleihyperoxid als voltaisches Kombinationsmittel kräftiger wirkt, als irgend ein anderer sogenannter negativer Körper. Nach der voltaischen Hypothese müßte man diese Thatsache durch die Annahme erklären, daß das Bleihyperoxid das eine Ende der Spannungsreihe elektromotorischer Körper als die stärkste negative Substanz bilde; mit andern Worten: durch seine Berührung mit Eisen in diesem Metalle einen höhern Grad positiver Elektricität hervorbringe, als derjenige ist, den irgend eine andere voltaische Kombination in ihm (dem Eisen) zu erregen im Stande ist. Da ich aber mit Faraday und de la Rive der Ansicht bin, daß bloßer Kontakt verschiedenartiger Stoffe deren elektrisches Gleichgewicht nicht zu stören vermöge; so muß ich mir die so ausgezeichnete voltaische Wirksamkeit des Bleihyperoxids in obigen Fällen dadurch erklären, daß ich annehme, dasselbe besitze unter allen bekannten festen Konduktoren den höchsten Grad von Leitungsvermögen; d. h. leiste einem Strome, der aus einer Flüßigkeit in dasselbe eindringt oder aus demselben in die Flüßigkeit tritt, den allergeringsten Widerstand. Zwar habe ich noch keine direkten Versuche über die Leitungsfähigkeit dieser Substanz angestellt; aber viele von mir beobachteten Thatsachen sind von einer solchen Art, daß aus ihnen die Richtigkeit

erwähnter Annahme mit großer Sicherheit sich folgern läßt.

Ehe ich zu einem andern Gegenstand übergehe, muß ich noch der merkwürdigen Thatsache erwähnen, daß die Passivität des Eisens gegen die Kupfervitriollösung durch die Vermittlung des Bleihyperoxids nicht hervorgerufen werden kann, wenn besagte Auflösung in merklicher Menge irgend einen elektrolytischen Körper enthält, dessen negatives Element nicht Sauerstoff ist und eine beträchtliche Affinität zum Eisen besitzt. Versetzt man die Auflösung z. B. mit Chlornatrium oder Chlorwasserstoffsäure und taucht man einen Eisendraht, mit bleihyperoxidigem Ende versehen, nach der bekannten Weise in jene ein, so werden das natürliche Ende, wie überhaupt alle eintauchenden Theile des Drahtes nie in den passiven Zustand treten, sondern immer Kupfer fällen. Diese Thatsache steht offenbar in der genauesten Verbindung mit dem Verhalten des Eisens als positiven Poles einer Säule, von dem weiter oben die Rede gewesen ist und gemäß welchem die Sauerstoffgasentwicklung an diesem Metalle oder dessen Passivirung unter den genannten Umständen nicht Statt findet, wenn in der dasselbe umgebenden Zersetzungsflüßigkeit außer sauerstoffhaltigen auch solche Elektrolyten enthalten sind, deren negatives Element eine merklich starke Verwandschaft zum Sauerstoffe besitzt, wie z. B. Kochsalz (S. Seite 17 u. 18).

Das Eisen kann indessen nicht nur vermittelst der voltaischen Säule oder des Bleihyperoxids gegen das gelöste schwefelsaure Kupferoxid passiv gemacht werden; es ist dieß auch noch auf folgendem Wege möglich. Wird ein gewöhnlicher Eisendraht durch wiederholtes Eintau-

chen in Salpetersäure von 1,35 in den passiven Zustand versetzt; so verhält sich derselbe auch gegen die Vitriollösung vollkommen chemisch indifferent; selbst wenn er vor seinem Eintauchen in die Salzlösung mit Wasser bespült worden ist. Dieser eigenthümliche Zustand des Eisens kann auf verschiedene Weise aufgehoben werden. Erstens durch mechanische Mittel. Wird z. B. ein solcher passiver Draht mit der Kupferauflösung benetzt und nachher auf beliebige Art heftig erschüttert, so erscheint unmittelbar hierauf ein Kupferhäutchen entlang der angenetzten Oberfläche des Drahtes und die Metallfällung beginnt gewöhnlich an einem Punkte, von welchem aus dieselbe nach allen Seiten hin sich verbreitet. Zweitens wird die Passivität aufgehoben durch chemische Mittel. Taucht z. B. der passive Draht in die Kupfersalzlösung ein, und berührt man ihn innerhalb derselben an irgend einem beliebigen Punkte mit einem Metalle, das chemisch auf die Auflösung wirkt; z. B. mit gewöhnlichem Eisen, Zink, Zinn, Kadmium, Blei, Arsenik oder selbst Kupfer; so geräth das passive Eisen augenblicklich in Thätigkeit und überzieht sich mit einem Kupferhäutchen. Natürlich findet das Gleiche auch statt, wenn ein mit Kupferauflösung benetzter passiver Eisendraht mit einem der genannten Metalle berührt wird und es beginnt unter diesen Umständen die Aktivirung des Eisens immer an dem Punkte, wo die Metalle sich berühren *). Die

*) Aus dem Gesagten erhellt, daß chemisch reines Quecksilber auf den passiven mit Kupferauflösung umgebenen Eisendraht durch Berührung nicht aktivirend einwirken kann. Enthält aber das Quecksilber nur die geringste Spur eines der

interessanteste Weise aber, nach welcher der passive Draht in den thätigen Zustand versetzt werden kann, ist die, daß man das aus der Flüßigkeit herausragende Ende dieses Drahtes in Berührung bringt mit dem ebenfalls herausragenden Ende eines Metalldrahtes, der gleichzeitig in die Kupferlösung eintaucht und in derselben chemisch thätig ist, also z. B. mit dem Ende eines gewöhnlichen Eisen-, Zinn-, Blei-, Kadmium-Drahtes. Merkwürdig ist nun, daß auch das Kupfer eben so wie die so eben genannten Metalle wirkt; merkwürdig insofern nämlich, als diese Thatsache zu beweisen scheint, daß die Aktivirung des passiven Eisens in dem angegebenen Falle nur durch Berührung und nicht durch die chemische Thätigkeit des Kupfers veranlaßt werde. Es ist indessen eine bekannte Thatsache, daß Kupfer, wenn mit Lösungen von Kupferoxidsalzen in Berührung, deren Basis einen Theil ihres Sauerstoffes entzieht und Kupferoxidul bildet. Ist nun auch diese chemische Thätigkeit eine

---

leichter oxidirbaren Metalle, z. B. Zink, Zinn, Blei &c.; so versetzt es das passive Eisen bei der Berührung in chemische Thätigkeit; d. h. veranlaßt Kupferfällung. Bedeckt man z. B. den Boden eines Glasgefäßes mit einem so beschaffenen Quecksilber, gießt darüber Kupfervitriollösung und taucht den passiven Eisendraht so ein, daß derselbe das Quecksilber nicht berührt; so verharrt er in seinem passiven Zustand. Setzt man aber den passiven Draht nur für einen Augenblick mit dem verunreinigten Quecksilber in Berührung; so wird an jenem Kupfer gefällt. Meiner Meinung nach gibt es kein delikateres und bequemeres Mittel, die Anwesenheit eines leicht oxidirbaren Metalles in Quecksilber nachzuweisen, als das eben erwähnte.

äußerst schwache, so reicht dieselbe doch hin, die gleichsam ruhende Affinität des passiven Eisens zum Sauerstoff wieder zu wecken, und es wirkt somit das Kupfer nicht durch bloße Berührung; sondern auf eben die Weise, wie die erwähnten kupferfällenden Metalle. Es kann endlich drittens die Passivität des Eisens gegen die Kupferlösung auch dadurch aufgehoben werden, daß man das so beschaffene Metall zum negativen Pole einer Säule macht und in diesem Zustande mit dem Kupfersalz in Berührung setzt, die Säule dadurch schließend. Was nun die Aktivirung des passiven Eisens durch mechanische Mittel betrifft; so wage ich noch nicht, über diese sonderbare Erscheinung irgend eine Erklärung zu geben. Es ist nicht unmöglich, daß die Passivität des Eisens bedingt ist durch einen eigenthümlichen Kohärenzzustand entweder seiner Oberfläche oder seiner ganzen Masse, und daß vermöge dieses Kohärenzzustandes die Theilchen des Eisens gegenseitig in einer gespannten Lage sich befinden, welche zu verlassen und in ihre ursprüngliche, ihnen natürliche, zurückzukehren sie fortwährend tendiren.

Gesetzt nun der passive Zustand des Eisens resultirte aus einer solchen Spannung seiner Theilchen, so ließe sich begreifen, wie derselbe durch Erschütterung, Stoß und dergl. aufgehoben werden kann. Hinsichtlich der Aufhebung der Passivität durch chemische Mittel sieht man leicht ein, daß bei Anwendung derselben immer ein elektrischer Strom entsteht, der in Beziehung auf die sich berührenden Metalle eine bestimmte Richtung hat, und daß mithin nicht die chemische Thätigkeit des einen Metalles, als solche es ist, welche das passive

Eisen aktiv macht; sondern daß der durch jene Thätigkeit erregte Strom als die eigentliche Ursache der Aktivität betrachtet werden muß. So oft nämlich eines der vorhin genannten, die Aktivität erregenden Metalle das passive Eisen berührt, entsteht in Folge der an jenem stattfindenden Oxidation ein Strom, welcher aus dem excitirenden Metall in die Kupfersalzlösung und aus dieser in das passive Eisen tritt; ein Strom also, welcher letzteres Metall negativ macht oder für welchen dasselbe Kathode ist. Wird aber, wie wir weiter oben gesehen, passives Eisen in diesen elektrischen Zustand versetzt, so erlangt es wieder seine verlorne Affinität zum Sauerstoff; vorausgesetzt, der dasselbe durchgehende Strom besitze eine hinreichende Intensität. Die vorhin angeführte Stromrichtung fällt am deutlichsten in die Augen, wenn man den passiven und den erregenden Draht an denen ihrer Enden sich berühren läßt, welche außerhalb der Kupfersalzlösung stehen; wie z. B. in Fig. 1. Es sey in derselben b das freie Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes bcamn; o das ebenfalls freie Ende eines Eisendrahtes op, passiv gemacht durch wiederholtes Eintauchen in gewöhnliche Salpetersäure; werden nun diese Drähte nach ihrer Eintauchung in die Kupfersalzlösung von A an den Enden o und b in Berührung gesetzt; so geräth op in chemische Thätigkeit und es geht, wie das Galvanometer nachweist, ein Strom von n durch die Flüßigkeit nach p. Hieraus ergibt sich nun, daß die chemische und elektrische Aktivirungsmethode auf einerlei Grund beruhen oder daß die chemische eigentlich eine elektrische ist. Absichtlich bin ich in Beschreibung der Umstände, unter welchen

das passive Eisen in Kupfervitriollösung thätig wird, umständlicher gewesen, als eigentlich zum Verständniß des Gegenstandes nöthig war. Ich wollte nämlich außer allen Zweifel stellen, daß diese Umstände denen vollkommen gleich sind, unter welchen das Eisen seine Passivität in Salpetersäure verliert und daß die Passivitäts- und Aktivitätserscheinungen, wo sie nur immer statt finden, von einer und derselben Ursache herrühren. Für diejenigen, welche die zuletzt beschriebenen Versuche wiederholen wollen, bemerke ich, daß sie ihnen nur dann sicher gelingen; wenn das Eisen durch wiederholtes Eintauchen in gewöhnlicher Salpetersäure passivirt wird. Denn versetzt man dieses Metall z. B. durch eine voltaische Kombination mit Platin und einmaliges Eintauchen in Salpetersäure von 1,35 in seinen eigenthümlichen Zustand; so ist dieser so wenig stabil, daß er oft schon aufgehört hat, ehe der Eisendraht mit der Kupfersalzlösung in Berührung kommt. Auf welche Weise man übrigens aber auch das Eisen in Salpetersäure passiv macht; nie bleibt es in Berührung mit besagter Lösung sehr lange in seinem chemisch indifferenten Zustand; sondern wird früher oder später, ohne irgend eine erkennbare äußere Veranlassung, gleichsam spontan, wieder thätig.

Das Verhalten des Eisens gegen die wässrigen Lösungen des salpetersauren Quecksilberprotoxids und Deutoxids zeigt sich nicht minder interessant, als das Verhalten dieses Metalles gegen gelöstes schwefelsaures Kupferoxid und es ist von der Art, daß es von der chemischen Theorie nicht vorausgesehen wird. Dieser gemäß sollte man erwarten, daß besagte Quecksilbersalze durch

das Eisen noch leichter zersetzt werden, als das schwefelsaure Kupferoxid; insofern nämlich die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Sauerstoff um ein Merkliches geringer ist, als diejenige des Kupfers zu dem gleichen Elemente. Die Erfahrung lehrt nun aber, daß gewöhnliches Eisen in eine Quecksilbernitratlösung gebracht, nicht nur kein Quecksilber fällt; sondern daß durch ein solches Eintauchen das Eisen auch chemisch indifferent, sowohl gegen die Salpetersäure, als gegen die Kupfersalzlösung gemacht wird. Und zwar ist diese Veränderung des Zustandes in Eisen unter den geeigneten Umständen wieder von einem Strome begleitet, aus dessen Richtung sich ergibt, daß dieses Metall die Anode desselben ist. Der Verdünnungsgrad der Quecksilberauflösung scheint auf das Resultat keinen merklichen Einfluß auszuüben; denn versetzt man dieselbe mit ihrer tausendfachen Menge Wassers, so verhält sich ein Eisendraht, der einige Zeit in das Gemisch getaucht hat, gegen gewöhnliche Salpetersäure passiv. Wird aber ein gewöhnlicher Eisendraht zuerst in Wasser getaucht, das so wenig Salpetersäure enthält, daß es kaum das Lakmuspapier röthet, und bringt man den Draht nachher entweder in eine concentrirte oder in die tausendfache verdünnte Quecksilberauflösung, so wird er auf sich Quecksilber fällen. Es ist in der That ganz erstaunlich, wie weit sich der Einfluß der Säure auf die Metallfällung erstreckt. Ich vermischte z. B. einen Raumtheil von einer möglichst concentrirten und neutralen Quecksilberprotoxidnitratlösung mit tausend Raumtheilen Wassers und in dem gleichen Verhältniß verdünnte ich gewöhnliche Salpetersäure. Ließ ich den gewöhnlichen Eisendrath erst einige Sekunden in das ge-

säuerte Wasser tauchen und brachte ich ihn dann in die verdünnte Nitratlösung; so fällte er immer Quecksilber. Gewöhnliche Salzsäure 4000fach mit Wasser verdünnt, leistet den gleichen Dienst, wie tausendfach verdünnte Salpetersäure. Ob es nun gleich eine wohlbekannte Thatsache ist, daß die Anwesenheit von freier Säure in Metallsalzlösungen die Fällung eines Metalles vermittelst eines andern begünstigt; so ist mir doch unbekannt, daß irgend ein Chemiker genauere Untersuchungen angestellt hat, sowohl in Beziehung auf die Ursache, als auf den Umfang dieses eigenthümlichen Einflusses der Säuren. Da bei der Fällung eines Metalles durch ein anderes immer ein elektrischer Strom Statt findet, der seinen Ursprung in dem fällenden Metalle nimmt und von ihm aus durch die Metallsalzlösung in das gefällte Metall geht; dieser Strom selbst die wichtigste Rolle bei der Zersetzung spielt, und die Metallsalzlösungen denselben weniger gut leiten, als die Säuren; so begreift sich wohl, warum in einer gesäuerten Metallösung die Metallfällung leichter erfolgt, als in einer möglichst neutralen. Daß aber aus dem größern Leitungsvermögen einer sauren Salzlösung die in Frage stehende Erscheinung nicht allein erklärt werden kann, wird zur Genüge aus folgenden Thatsachen erhellen. Eine Auflösung von Quecksilberoxidnitrat, erhalten durch Sättigung gewöhnlicher Salpetersäure mit Quecksilberoxid, wurde mit ihrem eigenen Volumen der gleichen Säure vermischt. Ein gewöhnlicher Eisendraht in dieses saure Gemisch gebracht, zeigte keine Wirkung auf dieselbe und trat in den passiven Zustand. Ich konnte sogar besagte Quecksilbersolution mit zwanzig Raumtheilen Salpetersäure

versetzen, ohne daß sie auf das Eisen wirkte. Ich darf indessen nicht vergessen zu sagen, daß in dieser Beziehung ein gereinigter Draht anders sich verhält, als ein ungereinigter. Läßt man z. B. letztern nur einmal durch einen wollenen Lappen gehen; so wird derselbe bei seinem Eintauchen in die Quecksilberlösung, welche nur ein Volumen freie Säure enthält, thätig werden. Dieser Unterschied des Verhaltens ist um so auffallender, als in gewöhnlicher Salpetersäure ein ungereinigter Draht mit viel größerer Heftigkeit angegriffen wird, als ein abgewischter. Eine andere Thatsache, noch sonderbarer, als die eben erwähnte ist, daß verschiedene Theile des gleichen ungereinigten Drathstückes bisweilen verschieden auf die saure Quecksilberlösung wirken; denn während ein Theil gegen dieselbe passiv sich verhält, ist der unmittelbar an ihn angrenzende im hohen Grade aktiv. Es muß diese Thatsache um so räthselhafter erscheinen, als nicht nur im Aeußern der verschieden wirkenden Drattheile nicht der geringste Unterschied wahrgenommen werden kann, sondern auch jeder Partikel eines Drahtringes in gewöhnlicher Salpetersäure als chemisch thätig sich erweist. Wird nun aber auch ein Eisendraht in der sauren Quecksilberlösung bei seinem erstmaligen Eintauchen angegriffen, so wird derselbe doch sogleich passiv, wenn man ihn aus ihr herausnimmt und einige Augenblicke in der Luft hält. Ein solches Verhalten zeigt der Draht noch in einer Solution, die 45 Volumina Salpetersäure enthält. Ueberraschend ist nun, daß beinahe die gleichen Resultate bei sehr verschiedenen Temperaturgraden erhalten werden. Ich erhitzte z. B. ein Gemisch, aus einem Raumtheil

Quecksilberlösung und zwanzig Raumtheilen gewöhnlicher Salpetersäure bestehend, bis zu seinem Siedpunkte, und brachte dann das Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes in die Flüßigkeit. Es wurde nun das Metall allerdings angegriffen; entfernte ich aber dasselbe nur einige Augenblicke von der Flüßigkeit und tauchte es nachher wieder in diese ein, so verhielt es sich vollkommen passiv; vorausgesetzt jedoch, die saure Salzlösung war einige Grade unter ihrem Siedpunkte. Ein sicherer Beweis, daß das Eisen selbst bei dieser hohen Temperatur in den passiven Zustand tritt, ist, daß wenn es aus der heißen Auflösung in gewöhnliche Salpetersäure oder in gelöstes schwefelsaures Kupferoxid gebracht wird, nicht die geringste chemische Wirkung statt findet. Bei Anstellung dieser Versuche bemerkte ich häufig die sonderbare Thatsache, daß ein Eisendraht, der in die beinahe kochende saure Quecksilberlösung eintauchte, seinen passiven Zustand verlor; sobald derselbe ein Bischen gehoben wurde, so nämlich, daß ein kleiner Theil derjenigen Portion des Drahtes, die in die Flüßigkeit tauchte, der Luft ausgesetzt ward.

Die Resultate, welche ich erhielt aus Versuchen, angestellt mit Eisen und einer sauren stark verdünnten Quecksilbernitratlösung, verdienen ebenfalls hier angeführt zu werden. Wird ein Raumtheil einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberprotoxid mit einigen Raumtheilen gewöhnlicher Salpetersäure und etwa 200 Raumtheilen Wassers versetzt und läßt man in dieses Gemisch einen abgewischten Eisendraht eintauchen, so fällt derselbe kein Quecksilber und tritt somit in den passiven Zustand. Bringt man aber den Eisendraht vorerst in gesäuertes Wasser, z. B. in 1/4000 Salz-

säure haltiges, und dann in die verdünnte saure Quecksilberlösung; so verhält sich der Drath thätig, d. h. fällt Quecksilber. Ist einmal der Draht in diesen thätigen Zustand versetzt, so verharrt er auch in demselben; vorausgesetzt jedoch, dessen chemische Thätigkeit werde nicht auf lange unterbrochen. Wird z. B. der in der Quecksilberlösung aktive Draht von dieser Flüßigkeit entfernt, von dem ihm anhängenden Quecksilber durch Abwischen befreit und in diesem Zustande einige Sekunden in der Luft gelassen; so verhält sich der Draht beim Wiedereintauchen in die Mercuriallösung vollkommen passiv, wie lange man ihn auch in derselben liegen läßt. Eintauchen in das gesäuerte Wasser versetzt ihn aber jedesmal wieder in den thätigen Zustand. Dieser merkwürdige und plötzliche Wechsel der Beschaffenheit des Eisens findet aber nicht Statt, wenn dasselbe in luftfreies Wasser oder in Wasserstoffgas gebracht wird, unmittelbar nach seiner Herausnahme aus der Salzlösung und Reinigung vom anhängenden Quecksilber. Zwar habe ich einen so beschaffenen Draht noch in keine andere, als die erwähnten zwei Medien gebracht; ich zweifle aber nicht, daß derselbe seinen aktiven Zustand in allen Mitteln behalten wird, die keinen Sauerstoff enthalten; z. B. in kohlensaurem Gas ꝛc. Ich kann nicht umhin zu gestehen, daß mir die Passivitätserscheinungen, welche das Eisen in den erwähnten Quecksilbersalzlösungen zeigt, räthselhafter als alle übrigen vorkommen; so räthselhaft, daß bevor ich über diesen Gegenstand noch eine Reihe von Versuchen angestellt habe, mir es sicherlich nicht in den Sinn kommen wird, irgend einen Erklärungsversuch darüber zu wagen.

Hypothesen über die Ursache der Passivität des Eisens.

Es sind bis jetzt drei Hypothesen über die Ursache der chemischen Indifferenz des Eisens gegen den Sauerstoff aufgestellt worden; von welchen zwei aber das merkwürdige Verhalten dieses Metalles nur in Beziehung auf die Salpetersäure zu erklären suchen, und wenig oder eigentlich keine Rücksicht nehmen auf die so wichtige Wirkungsweise eines als positiven Poles funktionirenden Eisendrahtes in wässrigen Auflösungen der verschiedenartigsten Sauerstoffverbindungen. Es konnte nicht fehlen, daß Erklärungsweisen auf einer so beschränkten Basis ruhend, sich bald als ungenügend erweisen würden. Die interessanteste und sinnreichste dieser Hypothesen rührt von Herrn Faraday her. Dieser ausgezeichnete Naturforscher war der Ansicht, daß die Passivität des Eisens gegen die gewöhnliche Salpetersäure ihren Grund habe: einmal in einer dünnen Schicht eines, unter gegebenen Umständen sich bildenden Oxids, das das Eisen umgebe; oder in einer Beziehung dieses Metalles zum Sauerstoff, welche einer Oxidation gleich komme (which is equivalent to oxidation), so also, daß die Theilchen, welche die Oberfläche des passiven Eisens bilden, ihre Verwandtschaftsbegierde zum Sauerstoffe

auf irgend eine Weise befriediget haben *). Als weiterer Grund der Passivität wird von Faraday angegeben: die Eigenschaft der Oxidhülle in Salpetersäure von bestimmtem Konzentrationsgrade unauflöslich zu seyn. Es würde somit nach dieser Hypothese die Ursache der Unthätigkeit des Eisens darin liegen, daß metallisches Eisen und Salpetersäure nicht in unmittelbarer Berührung stünden. Unterwerfen wir nun diese Hypothese einer nähern Untersuchung. Das Hervorrufen des passiven Zustandes im Eisen durch dessen voltaische Kombition mit einem sogenannten negativen elektromotorischen Körper, z. B. mit Platin, Gold, Eisenoxid, Bleihyperoxid ꝛc. wird der Faraday'schen Ansicht gemäß, auf folgende Weise erklärt werden. Taucht man die negative und voltaisch mit gewöhnlichem Eisen verbundene Substanz in die Salpetersäure ein und läßt dann das genannte Metall ebenfalls dahin folgen; so tritt die eintauchende Oberfläche des letztern in den vorhin besprochenen eigenthümlich oxidirten Zustand; indem zu gleicher Zeit und in Folge dieses Oxidationsprozesses ein Strom entsteht, dessen Richtung weiter oben angegeben ist. Faraday hat sich nicht darüber ausgesprochen, ob der mit dem Eisen verbundene Sauerstoff aus der Salpetersäure oder dem in ihr enthaltenen Wasser stamme.

*) Faraday, um seine Idee klar zu machen, vergleicht die fragliche Beziehung, in welcher der Sauerstoff zu dem passiven Eisen stehen könnte, derjenigen, in welcher sich der Sauerstoff des Wassers zu dem amalgamirten Zinke befindet, das in eine leitende wässrige Flüßigkeit ohne voltaische Verbindung eintaucht; unter Umständen also, wobei noch keine elektrische Strömung möglich ist.

Wahrscheinlich nimmt er aber das letztere an. Da das passive Eisen in voltaisch-elektrischer Beziehung wie Platin oder Eisenoxid sich verhält, so erklärt natürlich Faraday das Uebertragen der Passivität eines Eisendrahtes auf einen andern (siehe oben Seite 8) ganz so, wie die Passivirung eines gewöhnlichen Eisendrahtes vermittelst Platin oder eines mit oxidirtem Ende versehenen Eisendrahtes. Was nun die Aktivirung des passiven Eisens durch die Berührung eines aktiven Metalles betrifft (siehe Seite 9 und 12.), so beruht sie nach Faraday im Allgemeinen darauf, daß das Oxidhäutchen oder dessen Equivalent seinen Sauerstoff verliert. So oft nämlich das passive von Salpetersäure umgebene Eisen berührt wird von einem Metalle, auf welches die genannte Säure chemisch wirkt; so entsteht, wie weiter oben gezeigt wurde, immer ein Strom, für welchen das passive Eisen die Kathode, das andere Metall die Anode ist. Dieser Strom zersetzt nun einen Theil des in der Salpetersäure enthaltenen Wassers; der Wasserstoff erscheint an der Kathode, welcher nach Faraday nicht frei, sondern zur Desoxidation des erwähnten Oxidhäutchens verwendet wird. Indem nun aber dadurch die Oberfläche des passiven Eisens wieder in einen rein metallischen Zustand tritt, wirkt auch die dasselbe umgebende Salpetersäure wieder auf die gewöhnliche Weise auf das Metall ein; es wird mit andern Worten dasselbe aktiv. Wie genügend diese Hypothese auf den ersten Anblick hin die Passivitäts- und Aktivitätserscheinungen zu erklären scheint; so erweist sie sich doch bei genauerer Betrachtung als unannehmbar; und ihr berühmter Urheber hat in der That

auch keinen Augenblick angestanden, nach Darlegung der gegen dieselbe sprechenden Gründe, sie als ungenügend anzuerkennen (S. Philosophical Magazine 1837. März-Heft Seite 175.). Eine solche Unpartheilichkeit gegen eigene Hypothesen ist um so schätzenswerther, als wir sie so selten antreffen und sie einen Grad von Wahrheitsliebe voraussetzt, dessen sich nicht alle Naturforscher unserer Tage rühmen können. Die gewichtigsten und entscheidendsten Gründe, welche gegen die Richtigkeit der Erklärungsweise Faraday's sprechen, sind folgende: Wendet man als Erregungsmittel der Passivität, anstatt des Platins, einen Eisendraht an, der durch voltaische Kombination passiv gemacht worden ist in gewöhnlicher Salpetersäure; taucht man denselben, nachdem gehörig mit einem natürlichen Eisendraht verbunden in Salpetersäure von 1,35 ein, und läßt dann letztern Draht ebenfalls dahin folgen, so wird, wie schon so oft erwähnt, der passive Draht zur Kathode, der gewöhnliche Draht aber zur Anode des unter diesen Umständen entstehenden momentanen Stromes. Es sey z. B. in Fig. 1. op der besagte passive Draht, mn der gewöhnliche. Kraft des Stromes müßte nun unter den angegebenen Umständen Wasser zersetzt werden, dessen Sauerstoff an mn auftreten und diesen Draht durch Bildung eines Oxidhäutchens passiviren; während gleichzeitig an der Kathode op Wasserstoff erschiene, welcher dieselbe desoxidirte, und somit thätig machte. Letzteres geschieht nun, wie die Erfahrung lehrt, nicht, im Falle op vor mn in die Säure von A eingesenkt wird. Warum desoxidirt nun aber in diesem Falle der Wasserstoff das Oxidhäutchen nicht, das den Draht op umgibt? Etwa deßwegen; weil

der Strom von zu kurzer Dauer oder zu schwach ist, als daß der durch ihn aus dem Wasser abgeschiedene Wasserstoff zur vollständigen Desoxidation der Oxidhülle hinreichte? Eine solche Annahme ist aber aus dem einfachen Grunde nicht zuläßig, weil diejenige aus dem Wasser stammende Sauerstoffmenge, welcher man die Passivirung von mn zuschreibt, das chemische Equivalent des Wasserstoffes ist, der durch den Strom an op ausgeschieden wird; es sollte also auch der abgetrennte Wasserstoff vollkommen hinreichen, das Oxidhäutchen von op zu reduziren. Wie aus den vorangegangenen Bemerkungen leicht abzunehmen ist, würde die Passivirung eines natürlichen Eisendrahtes durch einen passiven Draht des gleichen Metalles gar nicht möglich seyn, wenn die Erregung des eigenthümlichen Zustandes des Eisens, wie auch die Aufhebung dieses Zustandes auf den von Faraday angegebenen Gründen beruhte. Denn wie wir schon gesehen haben, müßte der Hypothese dieses ausgezeichneten Naturforschers zufolge nicht nur op thätig werden; sondern es müßte auch die Aktiviät dieses Drahtes diejenige von mn nach sich ziehen, d. h. die Passivirung von mn gar nicht zulassen. Ein zweiter triftiger Grund, der gegen die fragliche Ansicht spricht, ist die Thatsache, daß Eisen nicht nur passiv sich verhalten kann gegen Salpetersäure von 1,35, sondern auch gegen eine beliebig mit Wasser verdünnte Säure. Ich erinnere in dieser Beziehung nur an die weiter oben gemachten Angaben, gemäß welchen z. B. ein Eisendraht, entweder mit Bleihyperoxid voltaisch kombinirt, oder als positiver Pol einer Säule funktionirend, von noch so sehr verdünnter Salpetersäure eben so wenig angegriffen wird, als von der concentrirtesten; was

offenbar nicht der Fall seyn dürfte, wäre die Passivität des Eisens gegen die Salpetersäure wesentlich bedingt durch einen bestimmten Wassergehalt derselben. Es ließen sich gegen die Hypothese Faraday's noch eine Reihe von thatsächlichen Gründen anführen; die bereits vorgebrachten reichen aber mehr als zu, um die Unzulänglichkeit dieser Erklärungsweise außer Zweifel zu stellen.

Ein zweiter Versuch, die Passivitätserscheinungen zu erklären, ist von Hrn. Prof. Mousson unternommen worden. Wie sehr nun auch die Ansicht dieses Naturforschers von derjenigen Faraday's abweicht, so hat jene mit dieser doch das gemein, daß sie die Passivität des Eisens auch von einer dieses Metall umgebenden schützenden Hülle ableitet. Nach Faraday ist, wie wir gesehen haben, ein Oxidhäutchen oder Etwas, was einem solchen gleich kommt, nach Mousson eine Schicht salpetrichter Säure die Schutzhülle des Eisens. Beide Erklärungsweisen schreiben also den indifferenten Zustand dieses Metalles einem mechanischen Grunde, einer Art von Firniß zu, das sie über dasselbe gezogen denken. Die Voraussetzungen, von welchen Mousson ausgeht, sind folgende: 1) Die concentrirte salpetrichte Säure (salpetrichte Salpetersäure) greift die meisten Metalle, namentlich das Eisen nicht an. 2) Bei langsamer Aktion der Salpetersäure auf die Metalle bildet sich vorzugsweise salpetrichte Säure, bei rascher Stickstoffdeutoxid. 3) Das Eisen zieht aus einem Gemisch von Salpetersäure und salpetrichter Säure vorzugsweise letztere, kraft einer kapillaren Thätigkeit an. 4) Jede Oxidation veranlaßt Störung des elektrischen Gleichgewichts und somit unter gegebenen Umständen einen Strom. 5) Das positive

Metall einer geschloßenen Kette häuft die in der schließenden Flüßigkeit enthaltene salpetrichte Säure um sich an, das negative Metall stößt diese von sich ab.

Das passive Verhalten des Eisens gegen sehr concentrirte Salpetersäure erklärt Mousson dadurch, daß er annimmt, letztere werde beim Eintauchen des Metalles theilweise desoxidirt, so aber, daß nicht Stickstoffdeutoxid, sondern salpetrichte Säure entstehe. Das in Folge der Oxidation des Eisens sich bildende Nitrat läßt er in die übrige Salpetersäure gehen, die entstandene salpetrichte Säure aber vermöge einer kapillaren Thätigkeit von der Oberfläche des Eisens angezogen werden und eben hiedurch gegen die fernere Einwirkung der noch vorhandenen Salpetersäure geschützt seyn. So lange nun die Salpetersäure nicht zu wasserhaltig sey, könne sich in ihr ein durch salpetrichte Säure geschützter Draht passiv verhalten; überschreite aber der Wassergehalt der Salpetersäure eine gewiße Grenze; so trete die bekannte zersetzende Wirkung des Wassers auf die salpetrichte Säure ein; es werde die Schutzhülle zerstört und das Eisen wieder thätig. In verdünnter Säure wird dieses Metall nach Mousson deßhalb nicht passiv, weil in einer solchen beim Eintauchen des Eisens hauptsächlich Stickstoffdeutoxid sich bilde und die dadurch veranlaßte Bewegung der Flüßigkeit den Eisendraht verhindere, die etwa vorhandene salpetrichte Säure anzuziehen. Das Passivwerden des Eisens in gewöhnlicher Salpetersäure durch die Vermittelung eines passiven Eisendrahtes, oder durch die andern weiter oben erwähnten voltaischen Kombinationen hat nach der fraglichen Hypothese in 1), 4) und 5) seinen Grund. Beim Eintauchen des voltaisch kom-

binirten Eisens in die Säure oxidirt sich ein kleiner Theil desselben und in Folge dieser Aktion entsteht etwas salpetrichte Säure, wie auch ein Strom, der, wie wir weiter oben gesehen haben, eine solche Richtung hat, daß das passivirte Eisen als das positive Metall der Kette sich verhält. Als solches zieht nun dasselbe nach Mousson's Meinung die entstandene salpetrichte Säure an und schützt sie überdieß vor der zersetzenden Wirkung des Wassers, enthalten in der gewöhnlichen Salpetersäure. Wenn nun letzteres Mousson nicht ausdrücklich sagt, so liegt diese Ansicht doch in seiner Hypothese. Das Thätigwerden des passiven Eisens, bei dessen Berührung mit einem aktiven Metalle, wird dadurch erklärt, daß Mousson das unter diesen Umständen negativ werdende passive Eisen die an ihm hängende Schichte salpetrichter Säure von sich abstoßen läßt. Es beruht demnach die ganze Erklärungsweise auf der Annahme, daß unter gewißen Umständen um das Eisen letzt genannte Säure sich bilde und anhäufe oder von ihm abgestoßen werde. Ob nun gleich gegen diese Hypothese eine Reihe von Widerlegungsgründen sich aufstellen ließen, was ich auch an einem andern Ort gethan habe, so will ich mich hier mit der Aufzählung einiger Wenigen begnügen. Zunächst läßt sich die Richtigkeit der Hypothese aus einer ihrer eigenen Voraussetzungen darthun. Ist in Fig. 1. o p ein z. B. durch Eintauchen in concentrirte Salpetersäure passiv gemachter Eisendraht, m n ein gewöhnlicher Draht von dem gleichen Metalle, a c b das mit diesen Drähten verbundene Galvanometer, und taucht man o p und hierauf m n in das mit gewöhnlicher Salpetersäure gefüllte Gefäß A ein; so wird nach

obigen Angaben mn passiv und es entsteht der durch die Pfeile bezeichnete Strom, aus dessen Richtung sich ergibt, daß op der negative Theil der Kette ist. Es sollte nun der in Rede stehenden Hypothese gemäß, die an op haftende Schutzhülle von salpetrichter Säure abgestoßen und der Draht thätig werden, was aber, wie bekannt, nicht geschieht. Es kann daher auch auf diesen Theil der Mousson'schen Erklärungsweise alles dasjenige bezogen werden, was ich vorhin gegen diejenige von Faraday angeführt habe; namentlich aber die Bemerkung, daß das Uebertragen des passiven Zustandes von einem Drahte auf den andern (das Passiviren des natürlichen Eisens durch Kombination mit passivem) gar nicht möglich wäre, wenn schützende Hüllen irgend einer Art durch den Einfluß der Ströme gebildet oder zerstört würden. Nach Mousson's Hypothese sollte ferner in gewöhnlicher Salpetersäure das Eisen in seinem passiven Zustande nur dann beharren können, wenn es mit Platin, Eisenoxid oder irgend einer andern negativen Substanz voltaisch kombinirt ist. Nach den Erfahrungen Faraday's, wie nach meinen eigenen, behält aber Eisen seinen eigenthümlichen Zustand in einer solchen Salpetersäure Monate, ja Jahre lang bei. Die schlagendste Widerlegung indessen, und eine solche, die jede andere überflüßig macht, findet die fragliche Hypothese in der Thatsache, daß das Eisen auch in den passiven Zustand versetzt wird unter Umständen, wo von der Bildung einer Schutzhülle von salpetrichter Säure gar keine Rede seyn kann. Das oben erwähnte Verhalten eines als positiver Pol funktionirenden Eisendrahtes gegen wäßrige Auflösungen der verschiedenartigsten Sauerstoffverbindungen,

z. B. gegen die Kupfervitriollösung, wie auch die Passivitätserscheinungen, welche das mit Bleihyperoxid voltaisch kombinirte Eisen veranlaßt, beweisen auf die überzeugendste Weise, daß der passive Zustand dieses Metalles auf einem ganz andern, als dem von Mousson angegebenen Grunde beruht; wie auch aus den voranstehenden Erörterungen überhaupt als Resultat sich ergibt, daß die Ursache der Passivität des Eisens nicht in einer dasselbe bedeckenden Hülle gesucht werden darf. Wenn nun aber das passive Eisen der Salpetersäure oder anderer Sauerstoffverbindungen, welche ihren Sauerstoff leicht an das genannte Metall abgeben, eine rein metallische Oberfläche darbietet; welche Ursache ist es denn, die die Oxidation des Eisens verhindert, d. h. die so mächtige Verwandtschaft dieses Metalles zum Sauerstoff aufhebt? Ich gestehe aufrichtig, daß ich auf eine solche Frage immer noch keine Antwort zu geben weiß; denn wenn auch aus den oben beschriebenen Thatsachen hervorgeht, daß die Erregung und Aufhebung der Passivität des Eisens durch elektrische Ströme von bestimmter Richtung und Intensität bedingt sind; so begreifen wir deßwegen doch durchaus den Zusammenhang nicht, welcher zwischen dem chemischen Verhalten des Eisens zum Sauerstoff und seinem elektrischen Zustande besteht, weil nach den bisher geltenden Grundsätzen der Elektrochemie gerade das Gegentheil von dem erfolgen sollte, was wirklich geschieht. Das Eisen, das die Rolle des positiven Poles einer einfachen Kette oder einer Säule spielt, sollte diesen Grundsätzen gemäß noch eher mit dem an ihm auf elektrischem Wege ausgeschiedenen Sauerstoff sich verbinden, noch lebhafter zersetzend auf die dasselbe

berührenden Flüßigkeiten einwirken, als das Metall in seinem gewöhnlichen Zustande; während umgekehrt man glauben sollte, das Eisen als negativer Pol müßte ein passives Verhalten zeigen. Die Räthselhaftigkeit der Passivität wird aber noch um vieles durch die Thatsache vermehrt, daß jene, einmal hervorgerufen, auch fortdauern kann, ohne die Beihülfe eines Stromes nöthig zu haben; wie dieß der Fall beweist, wo passives Eisen in gewöhnlicher Salpetersäure ohne voltaische Kombination in seinem Zustand verharrt. Diese Thatsache beweist, daß die Passivität, wenn auch durch einen elektrischen Strom erregt, doch von letzterm nicht in der Art abhängig ist, wie z. B. der Magnetismus eines Leiters von dem ihn durchgehenden Strome; denn hört dieser auf, so verschwindet jener augenblicklich. Die Passivität scheint also ein Zustand zu seyn, der unabhängig von einem Strome bestehen kann und der bedingt ist von einer wesentlichen Veränderung der chemischen Natur des Eisens, namentlich aber seiner Beziehungen zum Sauerstoffe. Ich gebe Herrn Mousson recht gerne zu, daß eine solche Ansicht mit den Vorstellungen, die mir bisher über das Eisen und die Metalle überhaupt gehabt haben, in einem starken Widerspruche steht; denn sie implicirt allerdings nichts Geringeres, als die Annahme einer Art von Verwandlung eines Metalles in ein anderes. Eine so ganz ungewöhnliche Ansicht darf indessen, wie Mousson sehr richtig bemerkt, nicht angenommen werden, wenn sich dafür nicht die allerüberzeugendsten Gründe anführen lassen. Nun glaube ich aber gezeigt zu haben, daß die Passivitätserscheinungen durch die Annahme von schützen-

den, das Eisen umgebenden Hüllen nicht erklärt werden können und daß es in hohem Grade wahrscheinlich sey, die Oberfläche des passiven Eisens befinde sich in vollkommen metallischem Zustande. Wenn nun aber dieses Metall als positiver Pol Sauerstoff an sich frei werden läßt, wenn es mit Salpetersäure, mit Kupfervitriollösung ꝛc. in wirklicher Berührung stehen kann, ohne auf diese Körper chemisch zu wirken, ohne sich auf deren Kosten zu oxidiren; wenn ferner in voltaischer Beziehung es sich ganz so verhält, wie ganz entschieden negative Metalle, wie Platin z. B.; welch andern Schluß können wir aus all diesen Thatsachen ziehen, als den, daß das Metall, wenn auch nur vorübergehend, eine wesentliche Veränderung erlitten, daß es aufgehört hat, gewöhnliches, d. h. leicht oxidirbares und elektropositives Eisen zu seyn.

Kein denkender Chemiker wird wohl so vermessen seyn, zu behaupten: es sey eine absolute Unmöglichkeit, Materien, welche wir nach dem jetzigen Standpunkte der Chemie für einfach halten, so zu modifiziren, daß dieselben qualitativ verändert erscheinen. Stand doch erst vor wenigen Jahren der Grundsatz: Verschiedenheit der Eigenschaften von Substanzen, setze auch eine Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung voraus, noch so fest, daß derjenige für einen chemischen Ketzer oder als Träumer erklärt worden wäre, welcher gewagt hätte, das Gegentheil zu behaupten. Und wer glaubt heutigen Tages noch an die Richtigkeit besagten Grundsatzes, nachdem so viele Beispiele isomerer Verbindungen bekannt geworden sind? Ja, dürfte man mir wohl entgegnen: bei zusammengesetzten Körpern ist dieß eine ganz andere

Sache, als bei einfachen; denn bei jenen lassen sich wohl verschiedenartige Verbindungsweisen ihrer Bestandtheile untereinander denken, aus welchen auch verschiedene Eigenschaften ihrer Produkte resultiren müßen. Wenn man nun aber einmal die Verschiedenheit der Eigenschaften zweier gleich zusammengesetzten Körper aus einer verschiedenartigen Kombinationsweise ihrer Bestandtheile erklären will; warum sollte es denn nicht möglich seyn, daß auch die kleinsten Theilchen einer elementaren Materie auf mehr als nur eine Art sich gruppiren, und daß bei einer verschiedenartigen Aggregationsweise derselben, Stoffe von verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften entstehen? Und wollte man auch den Molekülen einer wirklich einfachen Substanz die Fähigkeit absprechen, sich mehrartig gruppiren zu können; wer weiß denn mit Gewißheit zu sagen, daß das Eisen oder irgend eine andere bis jetzt für einfach gehaltene Substanz auch in der That ein Element sey? Ob nun gleich viele Chemiker und Physiker sehr geneigt sind, gewiße Eigenschaftsverschiedenheiten sonst gleichartiger Körper, als in räumlichen Beziehungen ihrer Bestandtheile zueinander begründet, zu betrachten und auch nicht in Abrede gestellt werden kann, daß eine solche Vorstellungsweise durch eine gewiße Klarheit sich empfiehlt; so folgt hieraus aber doch keineswegs, daß sie richtig sey und daß eine Qualitätsveränderung einer bestimmten Materie allein durch einen Wechsel in der Verbindungsweise ihrer integrirenden Theile veranlaßt werden könne. Wir wißen in der That noch viel zu wenig über die Natur der Materie und über die in ihr thätigen Kräfte, als daß wir berechtiget wären, gewißen Grundsätzen, die

in der Chemie und Physik so ziemlich allgemein als unfehlbar richtig gelten, unbedingten Glauben beizumessen. Als einen solchen Grundsatz betrachte ich z. B. gerade denjenigen, welcher die Verwandlung einer einfachen Substanz in eine andere für unmöglich erklärt. Es versteht sich jedoch von selbst, daß ich hiemit weder den abertheuerlichen Ansichten der Alchemiker, noch den Absurditäten gewißer Naturphilosophen das Wort geredet haben will; denn Niemand kann in Beziehung auf die Methode der Naturforschung nüchternere Grundsätze hegen, Niemand mehr von der Wahrheit der Lehre Baco's überzeugt seyn, daß nur auf dem Wege der umsichtigsten Beobachtung und Induktion wir zu einer wahren Kenntniß der Natur gelangen, als ich. Indem ich es gewagt habe, Ansichten auszusprechen, die mit einigen der jetzt herrschenden im Widerspruche stehen, so bezweckte ich damit nichts anderes, als Förderung der Wissenschaft, als Erweiterung ihres jetzigen Gesichtskreises. Deßhalb rechne ich auch mit Sicherheit darauf, daß diese Bestrebungen nicht mißkannt werden von allen denjenigen, deren Geist nicht in die engen Grenzen gewißer Schulbegriffe eingeengt ist, und die mit freiem und unbefangenem Blicke die Natur betrachten.

Noch muß ich, ehe ich zur Erörterung anderer Gegenstände übergehe, einen Gedanken besprechen, der von Faraday im Philosophical Magazine in Beziehung auf die mögliche Ursache der Passivität des Eisens vor einiger Zeit geäußert worden ist. Der englische Naturforscher erinnert dort an die Erfahrungen Ritters über die sekundären Säulen, wie auch an die Beobachtungen de la Rive's hinsichtlich des elektrischen Zustandes von Pla-

tindrähten, welche als Poldrähte einer Säule funktionirt haben. In Bezug auf letztern Gegenstand ist es eine bekannte Thatsache, daß Platindrähte, welche in einer Salzlösung als Poldrähte gedient, nach ihrer Abtrennung von der Säule und unter den geeigneten Umständen einen Strom erzeugen. Bringt man z. B. diejenigen Enden besagter Drähte, welche mit den Polen der Säule verbunden waren, mit den Enden des Galvanometerdrahts in Verbindung und läßt ihre andern Enden in die Salzlösung treten; so entsteht ein Strom, dessen Richtung in Beziehung auf die Platindrähte entgegengesetzt ist derjenigen, in welcher der Strom der Säule sich bewegte. Es ist mit Worten für diesen sekundären Strom derjenige Platindraht, welcher dem Strom der Säule die Anode war, die Kathode; während umgekehrt der Platindraht, welcher zu dem Strome der Säule als Kathode sich verhielt, dem sekundären als Anode dient. Die Stärke des letztern Stromes variirt mit der Zeit, während welcher die Platindrähte dem Einflusse des Stromes der Säule ausgesetzt gewesen sind. Ueber die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens haben sich verschiedene Ansichten geltend gemacht. Becquerel z. B. meint: der sekundaire Strom verdanke seine Entstehung der chemischen Aktion von Säure und Alkali aufeinander, welche Substanzen sich während der zersetzenden Wirkung der Säule auf die Salzlösung um die Poldrähte angehäuft haben. Da aber nach andern Physikern und namentlich nach Faraday bei der chemischen Reaktion einer Säure auf eine Basis kein Strom entsteht; so können diejenigen, welche letztere Meinung theilen, der Erklärungsweise Becquerel's nicht beistimmen.

Diese selbst nun suchen die Quelle des sekundären Stromes in verschiedenen Dingen. Die Einen nehmen an: es werde durch den Strom der Säule die elektromotorische Beschaffenheit der Platindrähte in der Art verändert, daß der negative Poldraht (vorübergehend wenigstens) die elektrischen Eigenschaften eines positiven Metalles erlange, während die natürliche Negativität des positiven Poldrahtes noch vermehrt werde. Solche aber, welche Gegner der Kontaktshypothese sind und folglich von einer elektromotorischen Kraft nichts wissen wollen, müßen annehmen: es werde durch den Strom im positiven Poldraht die negative, im negativen Poldrahte aber die positive Elektricität hervorgerufen und auf irgend eine Weise in den Drähten fixirt; so aber, daß wenn dieselben einen geschlossenen Leitungskreis bilden, die in ihnen enthaltenen Elektricitäten sich wieder ausgleichen und eben dadurch einen Strom erzeugen. Nimmt man nun an, alle Metalle verhalten sich in erwähnter Beziehung dem Platin ähnlich und hält man überdieß die Grundsätze der Kontaktshyothese, wie auch diejenigen der heutigen Elektrochemie für richtig; so könnte man versucht seyn, die Passivität des Eisens aus einer, unter dem Einflusse eines Stromes von bestimmter Richtung und Intensität bewirkten, Veränderung der elektrischen Beziehungen des Metalles in der Spannungsreihe elektromotorischer Körper, zu erklären. Insofern nun nach der elektrochemischen Theorie die Affinität eines Metalles zu dem Sauerstoff in ungefähr eben der Ordnung abnimmt, in welcher es dem negativen Ende der elektrischen Spannungsreihe sich nähert, so würde das Eisen durch sein Negativgewordenseyn so

viel von seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff verloren haben, daß es z. B. wie Platin weder Salpetersäure noch schwefelsaures Kupfer zu zersetzen vermöchte, und daß es überhaupt wie ein edles Metall sich verhielte. Wie einfach und befriedigend eine solche Hypothese auch erscheinen mag, so erheben sich bei einer genauern Prüfung derselben sehr gewichtige Gründe gegen sie. Nehmen wir z. B. an: das gewöhnliche Eisen zersetze die Salpetersäure oder das schwefelsaure Kupferoxid in Folge des Umstandes, daß es sich in der elektrischen Reihe positiv zum Stickstoff wie zum Kupfer verhält; so läßt sich nicht begreifen, wie ein Eisendraht, der mit dem positiven Pole verbunden ist, so stark positiv seyn kann, um z. B. Wasser oder andere sauerstoffhaltige Elektrolyten zersetzen zu helfen, und doch wieder zu gleicher Zeit so stark negativ, daß er weder mit dem aus dem Wasser geschiedenen Sauerstoff, noch mit dem gleichen Elemente der Salpetersäure oder des schwefelsauren Kupferoxids sich verbinden kann. Es ist aber klar, daß die in Rede stehende Hypothese dem als positiver Pol funktionirenden Eisen eine solche entgegengesetzte Wirkungsweise beimißt und daß sie voraussetzt: dieses Metall könne gleichzeitig positiv und negativ seyn, vermöge gegen den Sauerstoff zugleich anziehend und abstoßend zu wirken. Nach allem aber, was wir über die Natur der Elektricitäten wissen, müßen wir wohl annehmen, daß eine solche gleichzeitige Doppelwirkung eine Unmöglichkeit ist, und folglich eine Hypothese, welche dieselbe annimmt, nicht richtig seyn kann. Würde freilich die Passivität des Eisens erst eintreten, nachdem das Metall aufgehört hätte, als positiver Pol einer Kette oder Säule zu funk-

tioniren; dann fiele der vorhin gemachte Einwurf weg; dieß ist aber nicht nur nicht der Fall, sondern, wie oben bemerkt wurde, dauert die Passivität in vielen Fällen nur so lange an, als das Eisen die Stelle eines positiven Poles spielt. Eine andere schwache Seite der fraglichen Hypothese ist: daß sie durchaus nicht einsehen läßt, weßhalb die Passivität des Eisens nur dann eintritt, wenn die Kette oder Säule mit dem zu passivirenden Metalle geschloßen wird. Denn findet die Schließung auch auf eine andere als die angegebene Weise Statt, geräth also das Eisen in Thätigkeit; so bleiben, wie wir oben gesehen, die elektrischen Beziehungen des Metalles zum Strome die nämlichen, wie im ersten Falle, d. h. es verhält sich das Eisen immer als die Anode des Stromes; und doch haben wir entgegengesetzte Wirkungen.

Aus dem Gesagten erhellt wohl zur Genüge, daß die erwähnten Beobachtungen de la Rive's auf die Natur der Passivität kein Licht werfen, wollte man dieselben auch anders deuten, als dieß Becquerel gethan. Falls nun aber die Ansicht dieses Gelehrten über den Grund der Entstehung des sekundären Stromes gegründet wäre, so ist klar, daß aus derselben auf gar keine Weise eine Erklärung des passiven Zustandes sich ableiten ließe; indem, Becquerel zufolge, die Platindrähte zur Erzeugung des sekundären Stromes gar nichts beitragen und letzterer nur in dem Fall entsteht, wenn dieselben in einer salzigen Auflösung als Poldrähte funktionirt hatten; nicht aber wenn sie in einer wässrigen Kali- oder Säurelösung diese Rolle gespielt.

Wenn nun, nach oben angeführten Thatsachen, es kaum mehr einem Zweifel unterworfen ist, daß das Eisen

unter dem Einfluße eines Stromes gegen den Sauerstoff chemisch indifferent gemacht, ihm der Charakter eines edeln Metalles mitgetheilt, und umgekehrt das so veränderte Eisen, ebenfalls wieder unter Beihülfe eines Stromes, in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann; so sollte man es auch für möglich halten dürfen, die chemischen Beziehungen eines natürlich edeln Metalles, z. B. diejenigen des Platins zu dem gleichen Elemente (zum Sauerstoff) zu verändern, d. h. dieses Metall in ein leicht oxidirbares zu verwandeln. Und zwar sollte man aus dem Verhalten des Eisens schließen, daß Platin, wenn es die Rolle des negativen Poles einer Säule spielt, in einen solchen Zustand versetzt, in ein oxidirbares Metall umgeändert werden müßte. Allein bis jetzt ist noch keine Thatsache bekannt, welche auch nur leise auf eine derartige Veränderung der chemischen Verhältniße des Platins hindeutete. Da wir aber unter den leicht oxidirbaren Metallen bis jetzt nur das Eisen als solches kennen, welches die Fähigkeit besitzt, in einander so entgegengesetzte Zustände sich versetzen zu lassen, und dieses Vermögen ihm vielleicht ganz ausschließlich eigen ist; so läßt es sich wohl auch als möglich denken, daß unter den edeln Metallen vielleicht auch nur ein Einziges die Fähigkeit fär eine solche Umwandlung hat. Sollten nun künftige Untersuchungen wirklich zu dem angedeuteten Resultate führen, d. h. die Möglichkeit der Veränderung eines edlen Metalles in ein leicht oxidirbares darthun; so müßte eine derartige Entdeckung zu den wichtigsten gezählt werden, welche je auf dem Gebiete der Chemie gemacht worden sind; und sie könnte nicht fehlen, unsere bisherigen Theorien wesentlich zu

modifiziren. Ich brauche kaum zu sagen, daß bei meinen künftigen elektrochemischen Forschungen, ich diesem Gegenstande alle meine Aufmerksamkeit zuwenden werde.

Noch habe ich die dritte Hypothese zu erörtern, welche die Passivitäts-Aktivitätserscheinungen am Eisen zu erklären sucht, nämlich diejenige, welche von meinem Freund und Kollegen Herrn Prof. Fischer vor einiger Zeit in den Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel, 2tes Heft, aufgestellt worden ist. Dieselbe unterscheidet sich von den bereits besprochenen wesentlich dadurch, daß sie den Grund der Passivität und Aktivität des Eisens nicht in mechanischen Verhältnissen, in der Bildung und dem Verschwinden eines dieses Metall umhüllenden Ueberzuges, sondern in einem sich verändernden Affinitätsverhältniß des Eisens zu dem Sauerstoffe sucht. Es glaubt nämlich Herr Fischer aus meinen Versuchen folgern zu dürfen: daß die chemische Affinität, welche man bis jetzt nur als eine, zwischen verschiedenartigen Materien thätige, Anziehungskraft betrachtet habe, unter gegebenen Umständen auch repulsiv wirken, die Affinität also zwei verschiedene, einander gerade entgegengesetzte, Thätigkeitsformen annehmen könne, deren Verhältniß zu einander mit dem Worte Polarität bezeichnet wird. Als eines der wichtigsten Mittel, die chemische Verwandtschaft zu entgegengesetzten Thätigkeiten zu bestimmen, sie zu polarisiren, betrachtet Herr Fischer die voltaischen Ströme; und er benützt namentlich die Thatsache, daß das Eisen als positiver Pol einer einfachen Kette oder einer Säule gegen den Sauerstoff passiv sich verhält, als Beweis für seine Behauptung, gemäß welcher unter diesen Umständen die gewöhnliche chemische

Anziehung des fraglichen Metalles in eine wirkliche Repulsion (in Beziehung auf den Sauerstoff) umgeändert werde. Hinsichtlich der Erregung der fraglichen Polarisation glaubt mein Kollege das Gesetz aufstellen zu dürfen, daß ein durch das Eisen gehender negativer Strom in dem Metalle die anziehende, ein positiver Strom aber die repulsive Thätigkeitsform errege; so also, daß unter den angegebenen Umständen das chemische Verhalten des Eisens zum Sauerstoff gerade das entgegengesetzte sey von demjenigen, welches den bisherigen Grundsätzen der Elektrochemie zufolge sich zeigen sollte. Hinsichtlich der Passivirung des gewöhnlichen, und der Aktivirung des ungewöhnlichen Eisens vermittelst Kombination des einen mit dem andern, meint Herr Fischer, daß diese Erscheinungen nicht allein das Resultat der unter diesen Umständen entstehenden Ströme seyn könne, weil sonst in dem einen Falle das negativ werdende passive Eisen in Thätigkeit gerathen und in dem andern Falle das thätige positive Metall passiv werden müßte. Er spricht die Vermuthung aus, daß hiebei eine chemische Disposition des Eisens zur Selbstfortsetzung und Erhaltung seiner Passivität wie seiner Aktivität der Hauptgrund besagter Erscheinungen seyn möchte. Die Erregung der Passivität des Eisens durch Eintauchen in concentrirte Salpetersäure schreibt die fragliche Hypothese einem antidisponirenden, die Aktivität des Eisens bindenden und eben damit seine Passivität entwickelnden Einfluße des Wassermangels zu, welcher Einfluß einen Gegensatz zu der prädisponirenden Verwandtschaft der Chemiker bilde.

Was nun die in der Hypothese ausgesprochene Idee einer Polarisation der chemischen Affinität des Eisens betrifft,

so habe ich zwar früher schon mich selbst dieses Ausdruckes bedient; ich wollte indessen mit demselben nichts anderes als die Thatsache bezeichnen, gemäß welcher das Eisen unter gewißen Umständen seine Affinität zum Sauerstoff verliert und wieder erlangt. Ich war aber früher und bin jetzt noch weit davon entfernt, behaupten zu wollen, daß die entgegengesetzten chemischen Zustände des Eisens in einem Verhältniße zu einander stehen, ähnlich demjenigen, worin die beiden Elektricitäten, die beiden Magnetismen sich zu einander befinden. Denn mit eigentlichen polaren Thätigkeiten haben wir es offenbar nur dann zu thun, wenn dieselben bei ihrer Wechselwirkung gegenseitig sich aufzuheben vermögen. Nun kennen wir aber beim Eisen in Beziehung auf Affinität keinen Mittelzustand, der z. B. mit dem magnetischen oder elektrischen Nullzustande verglichen werden könnte; wiewohl Herr Fischer in der langsamen Aktion einen halb gebundenen Zustand der Gegensätze finden will. Auch scheinen mir die Passivitätserscheinungen noch darin des polaren Charakters zu ermangeln, daß wir dieselben nicht gleichzeitig an einem und eben demselben, in die gleiche Zersetzungsflüßigkeit, z. B. in Salpetersäure, eintauchenden Stück Eisen wahrnehmen; denn es verhalten sich alle eintauchenden Theilchen des Metalles entweder aktiv oder passiv. In Beziehung auf die Ansicht, nach welcher die Erregung der Passivität des Eisens vermittelst concentrirter Salpetersäure erklärt wird, erlaube ich mir zu bemerken, daß im Augenblicke des Eintauchens dieses Metalles in die Säure das Galvanometer einen Strom von momentaner Dauer anzeigt. Da dieser Strom nun auch einerlei Richtung hat mit dem-

jenigen, welcher durch das Eisen geht, wenn dieses Metall die Rolle des positiven Poles einer Säule oder Kette spielt; so dürfte wohl auch die Passivirung des Eisens durch concentrirte Salpetersäure der gleichen Ursache zugeschrieben werden, welche in den übrigen Fällen den eigenthümlichen Zustand des Metalles hervorruft; nämlich einem elektrischen Strom von bestimmter Richtung. Der Ansicht meines Herrn Kollegen nicht ganz günstig scheint auch der Umstand zu seyn, daß das Eisen unter Umständen, wo dessen chemische Anziehung gegen den Sauerstoff nicht ausgeübt wird, die Passivität doch nicht eintritt; ob dieß gleich, wie mir scheint, gemäß der fraglichen Hypothese geschehen sollte. Was endlich den Theil des Erklärungsversuches betrifft, welcher sich auf die Uebertragung der Passivität und Aktivität vom Eisen auf Eisen bezieht, so möchte ich die Annahme einer chemischen Disposition dieses Metalles zur Selbstfortsetzung und Erhaltung seines jeweiligen Zustandes eher für einen Ausdruck des Thatsächlichen, als für eine Erklärung des letztern halten.

Wenn ich nun der angeführten Gründe halber auch die von Herrn Fischer aufgestellte Hypothese noch nicht als eine genügende und durch Thatsachen gehörig gerechtfertigte Erklärung der Passivitätserscheinungen betrachten kann; so bin ich doch weit davon entfernt, der Ansicht zu seyn, daß die besprochene Arbeit meines Herrn Kollegen keinen Anspruch auf wissenschaftliches Verdienst und auf Beachtung von Seite der Naturforscher habe. Ich muß im Gegentheil dieselbe ihrer ganzen Aufmerksamkeit empfehlen, indem sie eine Menge von Gedanken enthält, welche ebenso scharfsinnig als originell

und von der Art sind, daß dieselben für jeden künftigen Versuch einer Erklärung der Passivität benützt werden müßen, wenn er nicht lückenhaft und ungenügend ausfallen soll.

Vielleicht erwarten meine Leser, daß, nachdem von mir die Richtigkeit der von Andern über die Passivität des Eisens aufgestellten Hypothesen in Zweifel gestellt, oder deren Unzulänglichkeit durch thatsächliche Beweise dargethan worden ist, ich nun selbst eine eigene Erklärung über die fragliche Erscheinung mittheilen werde. Allein diese Erwartung muß ich täuschen; denn obgleich dieser Gegenstand nun seit einigen Jahren beinahe täglich mich beschäftiget, und von mir über denselben eine sehr große Anzahl von Versuchen angestellt worden ist, aus denen interessante Resultate sich ergeben haben; so halte ich doch dafür, daß letztere noch bei weitem nicht von der Art sind, um aus denselben das Wesen der Passivität enträthseln und auf sie eine genügende Theorie gründen zu können. Noch sind weitere Untersuchungen der delikatesten Art anzustellen, noch die Zahl der Thatsachen um ein bedeutendes zu vermehren, ehe wir mit der Aussicht auf einen günstigen Erfolg an eine Erklärung so räthselhafter und bizarrer Erscheinungen uns wagen dürfen. Ein Resultat indessen ergibt sich aber doch aus den Beobachtungen anderer sowohl als aus meinen eigenen über den fraglichen Gegenstand, das, ob es gleich negativer Art ist, nichts desto weniger eine wissenschaftliche Bedeutung hat; die Gewißheit nämlich, daß die Passivitätserscheinungen nicht nach den dermaligen Grundsätzen der Elektrochemie erklärt werden können.

Gibt es Kontaktselektricität?

Bald nachdem Volta's große Entdeckungen auf dem Gebiete der Elektricität gemacht und seine Theorie über dieselben bekannt geworden waren, erhoben sich von vielen Seiten her Zweifel über die Richtigkeit der Behauptung, daß der Kontakt heterogener Substanzen allein es sey, in welcher die elektrische Thätigkeit der Säule oder Kette ihren Grund habe. Es würde in der That ein wahres Wunder gewesen seyn, wenn eine lange Zeit verstrichen wäre, ehe man den Zusammenhang zwischen der chemischen und elektrischen Thätigkeit der Säule entdeckt hätte; denn derselbe ist für ein nicht durch die Brille einer Hypothese sehendes Auge zu leicht wahrnehmbar, als daß er lang hätte verborgen bleiben können. Besonders aber mußte der Umstand, daß das Bischen scheinbar durch Kontakt erregter Tensionselektricität, das wirklich nur durch die besten Kondensatoren nachgewiesen werden kann, in einem so großen Mißverhältnisse zu den gewaltigen Erscheinungen der Säule steht, Zweifel an der allgemeinen Richtigkeit der voltaischen Ansicht erregen. Pepys, Fabroni, Creve, besonders aber der nüchterne und scharfsichige Wollaston suchten schon in

den ersten Jahren dieses Jahrhunderts auf experimentellem Wege zu zeigen, daß die Oxidation der die Säule zusammensetzenden Metalle die Haupt-, wo nicht die einzige Quelle der voltaischen Elektricität sey. Einer der größten Elektrochemiker unseres Jahrhunderts, Davy, obgleich der Hypothese Volta's huldigend, konnte nicht umhin, der chemischen Aktion der Flüßigkeit einer Säule auf deren metallische Elemente einen sehr bedeutenden Einfluß zuzuschreiben, d. h. anzunehmen, daß wie der Kontakt, so auch die chemische Reaktion eine Elektricitätsquelle sey. Davy's Hypothese war ein Versuch, die Kontaktstheorie mit der chemischen zu vereinigen. De la Rive und Faraday sind endlich in neuester Zeit so weit gegangen, den Kontakt von der Liste elektrischer Erregungsmittel gänzlich zu streichen und den Grundsatz aufzustellen, daß die Elektricität der Säule einzig und allein ihre Quelle in der chemischen Wechselwirkung und vorzugsweise in der Oxidation habe. Die Behauptung dieser ausgezeichneten Naturforscher ist aber nicht etwa auf hypothetische Voraussetzungen und willkührliche Annahmen gegründet; sondern sie stützt sich auf die Resultate einer langen Reihe eben so sinnreicher als genauer Versuche. Meines Bedünkens kann in dem gegenwärtigen Augenblick, wo so viele thatsächliche Beweise zu Gunsten der chemischen Theorie über die Säule vorliegen, kein Unbefangener mehr anstehen, das Gewicht derselben anzuerkennen, und die Hypothese Volta's nicht nur als ungenügend sondern als unrichtig zu betrachten. Es ist hier meine Absicht nicht, in Einzelnheiten über diese Streitfrage einzutreten; dieselbe ist schon zur Genüge in besondern Werken, wie in wissenschaftlichen

Zeitschriften behandelt worden. Ich berühre hier den interessanten Gegenstand deßhalb nur, weil meine Untersuchungen über den eigenthümlichen Zustand des Eisens Resultate geliefert haben, welche, wie mir scheint, als neue und schlagende Beweise für die Richtigkeit der chemischen Theorie der Säule betrachtet werden müßen.

Weiter oben schon ist der Thatsache erwähnt worden, daß passives Eisen auf eine wässrige Auflösung des schwefelsauren Kupferoxids chemisch nicht wirke, von ihm kein Kupfer gefällt werde. Bekanntlich gehört nun das erwähnte Kupfersalz zu denjenigen Verbindungen, welche sich äußerst leicht auf elektrischem Wege zersetzen lassen. Bringt man z. B. einen Platindraht in Berührung mit gewöhnlichem Eisendraht und läßt beide in die besagte Kupferlösung tauchen, so überziehen sich dieselben mit einem Kupferhäutchen. Verbindet man aber einen Eisendraht, durch wiederholtes Eintauchen in Salpetersäure von 1,35 passiv gemacht, an dem seiner Enden, das nicht eingetaucht worden, mit dem einen Ende eines Platindrahtes und bringt hierauf die beiden andern (sich nicht berührenden) Enden dieser Drähte in Kupfervitriollösung, so schlägt sich auf dem Platin eben so wenig Kupfer nieder, als auf dem Eisen. Wird aber letzteres Metall auf irgend eine Weise in chemische Thätigkeit versetzt, z. B. dadurch, daß man dasselbe innerhalb der Auflösung mit gewöhnlichem Eisen oder irgend einem Metalle, das chemisch auf das Kupfersalz wirkt, berührt; so wird in dem Augenblicke des Kontaktes Kupfer auf dem Platin niedergeschlagen. Würde nun, gemäß den Grundsätzen der voltaischen Hypothese durch den Kontakt verschiedenartiger Metalle, deren elektrisches

Gleichgewicht gestört, so müßte unter den angeführten Umständen ein Strom erzeugt werden, und in Folge desselben eine chemische Zersetzung des Kupfersalzes statt finden, d. h. Kupfer auf dem Platin sich ausscheiden. Man möchte vielleicht entgegnen wollen, daß in dem fraglichen Falle der durch Kontakt des Eisens und Platins erzeugte Strom zu schwach sey, um die chemische Zersetzung selbst eines noch so leicht zerlegbaren Elektrolyten zu bewerkstelligen. Daß aber dieser Einwurf völlig grundlos ist und unter den erwähnten Umständen auch nicht die geringste elektrische Strömung statt findet, ergibt sich auf die einfachste und genügendste Weise, wenn man das Galvanometer zu Rathe zieht. Wird der passive Eisendraht mit dem einen Ende des Galvanometerdrahts, der Platindraht mit dem andern in Verbindung gebracht und läßt man die freien Enden des Platin- und Eisendrahtes hierauf in Kupfersalzlösung treten, so findet auch nicht die mindeste Abweichung der Nadel statt. Offenbar müßte, falls auch nur ein äußerst schwacher Strom in der Kette kreiste, derselbe von einem empfindlichen Galvanometer nachgewiesen werden. Da aber, wie schon bemerkt, die Nadel eines solchen Instrumentes nicht affizirt wird; so dürfen und müßen wir aus dieser Thatsache folgern, daß die Berührung zwischen Platin und Eisen keine Elektricität hervorzurufen vermöge, und daß es nichts dergleichen gebe, wie eine elektromotorische Kraft. Veranlaßt man nun aber in dem passiven Eisendraht auf die vorhin angegebene Weise die chemische Thätigkeit (Kupferfällung), so wird zu gleicher Zeit die Nadel des Galvanometers in Bewegung gesetzt und Kupfer an dem Platin niedergeschlagen.

Aus diesen Thatsachen erhellt, daß sobald die Oxidation des passiven Eisendrahtes eingeleitet ist, auch gleich zwei Wirkungen eines Stromes eintreten: Ablenkung der Nadel und chemische Zersetzung einer elektrolytischen Verbindung. Da aber vor der Oxidation des Eisens diese Wirkungen nicht erhalten werden, so sind wir gewiß zu dem Schluße berechtigt, daß das Phänomen der Oxidation zu demjenigen der elektrischen Strömung in dem Verhältnisse von Ursache zu Wirkung stehe, oder allgemeiner ausgedrückt, daß die voltaische Elektricität von der chemischen Aktion und nicht von dem Kontakte heterogener Körper erregt werde. Diesen Beweis für den chemischen Ursprung der voltaischen Elektricität, wie bündig derselbe auch an und für sich ist, werden diejenigen wohl nicht gelten lassen, welche nun einmal entschlossen sind, die Kontaktshypothese um jeden Preis festzuhalten, und sie dürften wohl gegen denselben die Behauptung aufstellen: es werde das Eisen durch die Passivirung so modifizirt, daß die durch seinen Kontakt mit dem Platin hervorgerufene Elektricität nicht aus ihm (dem Eisen) heraus und in den flüßigen Leiter eintreten könne. Oben angeführte Versuche beweisen allerdings, daß ein Strom, der aus dem passiven Eisen in die dasselbe umgebende Flüßigkeit tritt, einen größern Widerstand erfährt, als derjenige ist, dem ein aus aktivem Eisen in den flüßigen Leiter tretende Strom begegnet. Indessen ist dieser Widerstand keinesfalls größer, als z. B. der von dem Platin dem Strome geleistet; und Herr Noad befindet sich völlig im Irrthum, wenn er behauptet, daß passives Eisen die Fähigkeit, einen Strom zu leiten, verloren habe. Denn wäre letzteres wirklich

der Fall, so würde die Passivirung des gewöhnlichen Eisens vermittelst des passiven gar nicht möglich seyn; oder vielmehr, es könnte bei dieser Passivirungsmethode kein Strom entstehen. Wir haben aber weiter oben gesehen, daß unter diesen Umständen ein Strom auftritt. Einen andern Beweis, daß passives Eisen die elektrische Strömung gestattet, liefert die Thatsache, daß wenn dasselbe als positiver Pol einer Säule gleichzeitig mit dem negativen Pol in schwach gesäuertes Wasser eintaucht, Sauerstoff und Wasserstoff an den Polen auftritt, d. h. Wasser zersetzt wird. Aus beiden Thatsachen ergibt sich also, daß passives Eisen das Kreisen eines Stromes in einer Kette oder Säule zuläßt, von der es ein Element ausmacht. Wollte man aber annehmen, der durch den Kontakt zwischen Platin und passivem Eisen erzeugte Strom sey so schwach, daß selbst die delikatesten Galvanometer ihn nicht mehr anzuzeigen vermöchten, so sollte durch Kombination einer großen Anzahl voltaischer aus Platin und passivem Eisen bestehender, Elemente zu einer Bechersäule, deren Gefässe z. B. mit Salpetersäure von 1,35 gefüllt sind, ein Strom von meßbarer Stärke entstehen. Schließt man aber eine solche Säule mit den beiden Enden eines noch so empfindlichen Galvanometers, so bleibt dessen Nadel unbewegt; vorausgesetzt, man habe bei dem Versuche alles beseitiget, was irgendwie einen Strom verursachen könnte. Es ist namentlich erforderlich, daß die angewendete Salpetersäure nicht chlorhaltig und die schließenden Enden des Galvanometerdrahtes reines Gold oder Platin seyen. Eine voltaische Säule bauen, deren metallische Elemente aus Eisen und Platin bestehen, und deren flüßiger Bestand-

theil ein so ausgezeichnet gut leitender Körper, wie die Salpetersäure ist; also alle Bedingungen erfüllen, welche die Kontaktshypothese nur immer für die Erzeugung eines kräftigen Stromes fordern kann und doch keinen solchen erhalten; dieß ist nach meinem Dafürhalten eine Thatsache, welche die Richtigkeit der Behauptung, daß in der chemischen Thätigkeit der Säule einzig und allein die Quelle der voltaischen Elektricität zu suchen sey, über allen Zweifel erhebt; eine Thatsache, die gewiß der scharfsinnige Urheber der Kontaktshypothese selbst als mit letzterer unvereinbar betrachtet haben würde. Wenn übrigens bei deren Vertheidigern der Grundsatz nicht so fest stünde und der Konsequenz wegen stehen müßte, daß irgend zwei verschiedene Metalle bei ihrer Berührung in einen elektrischen Gegensatz treten; so dürften sie wohl zur Stütze ihrer Hypothese die Behauptung aufstellen: das passive Eisen nehme in der sogenannten elektrischen Spannungsreihe haarscharf die nämliche Stelle ein, welche dem Platin zugehöre, oder es sey das passive Eisen letzterem Metalle in elektromotorischer Beziehung vollkommen gleich. Diese letzte Ausflucht zu nehmen, verbieten aber glücklicher Weise die Grundsätze der fraglichen Hypothese selbst.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Nachträgliche Bemerkung.

Nobili hat bekanntlich die schöne Beobachtung gemacht, daß auf Platin-, Eisen- und Stahl-Platten, wenn verbunden mit dem positiven Pol einer Säule und bedeckt mit einer wässrigen Bleizuckerlösung, außerordentlich glänzende Farbenringe sich erzeugen, sobald in jene der negative Poldraht taucht. Nach der Meinung dieses ausgezeichneten und für die Wissenschaft leider nur allzufrüh verstorbenen Naturforschers rühren die irisirenden Farbenringe von einer äußerst dünnen, an den Metallplatten haftenden Schichte von Essigsäure und Sauerstoff her, von welchen Substanzen Nobili behauptet, daß sie mit den Metallen auf eine ganz eigenthümliche und auf eine andere als chemische Weise verbunden seyen. Das Ungewöhnliche dieser Ansicht, auf welche ich durch Herrn Faraday aufmerksam gemacht wurde, veranlaßte mich zu einer näheren Prüfung derselben und als Resultat hat sich ergeben, daß die farbenerzeugende Substanz besagter Ringe das braune Bleihyperoxid ist. Seite 23 und 24 enthält die Gründe bereits angegeben, auf welchen die Bildung dieser Substanz sowohl um das Platin als um das Eisen unter

den angegebenen Umständen beruht, und es ergibt sich aus den dort gemachten Angaben, daß die Platin-, Eisen- und Stahlplatten bei Nobili's Versuchen ganz so gegen die auf ihnen liegende Schichte von Bleizuckerlösung sich verhalten müßen, wie diese Metalle, wenn sie in Drahtform die Rolle der Anode in der gleichen Flüßigkeit spielen. Die Eigenschaft des Eisens, die nobilischen Farbenringe auf sich in der Weise, wie auf Platin erzeugen zu lassen, hängt demnach mit seinem Passivitätszustande auf die innigste Weise zusammen, ist eine unmittelbare Folge desselben, und liefert einen neuen Beweis für die große Aehnlichkeit der Eigenschaften des Platins mit denen des passiven Eisens.

Druckverbesserungen:

Seite 15	Zeile 3	v. o.	statt	Gas lies Gase.
„ 15	„ 9	v. o.	„	negative l. passive.
„ 15	„ 13	v. o.	„	Eisendraht l. Eisenpoldraht.
„ 29	„ 5	v. u.	„	Bleisyperoxid l. Bleihyperoxid.
„ 34	„ 2	v. u.	„	D l. P.
„ 46	„ 1	v. u.	„	ersetzt l. versetzt.
„ 79	„ 8	v. u.	„	Richtigkeit l. Unrichtigkeit.
„ 82	„ 10	v. u.	„	mir l. wir.
„ 86	„ 13	v. o.	„	mit Worten l. mit andern Worten.
„ 94	„ 9	v. o.	„	das Eisen l. am Eisen.

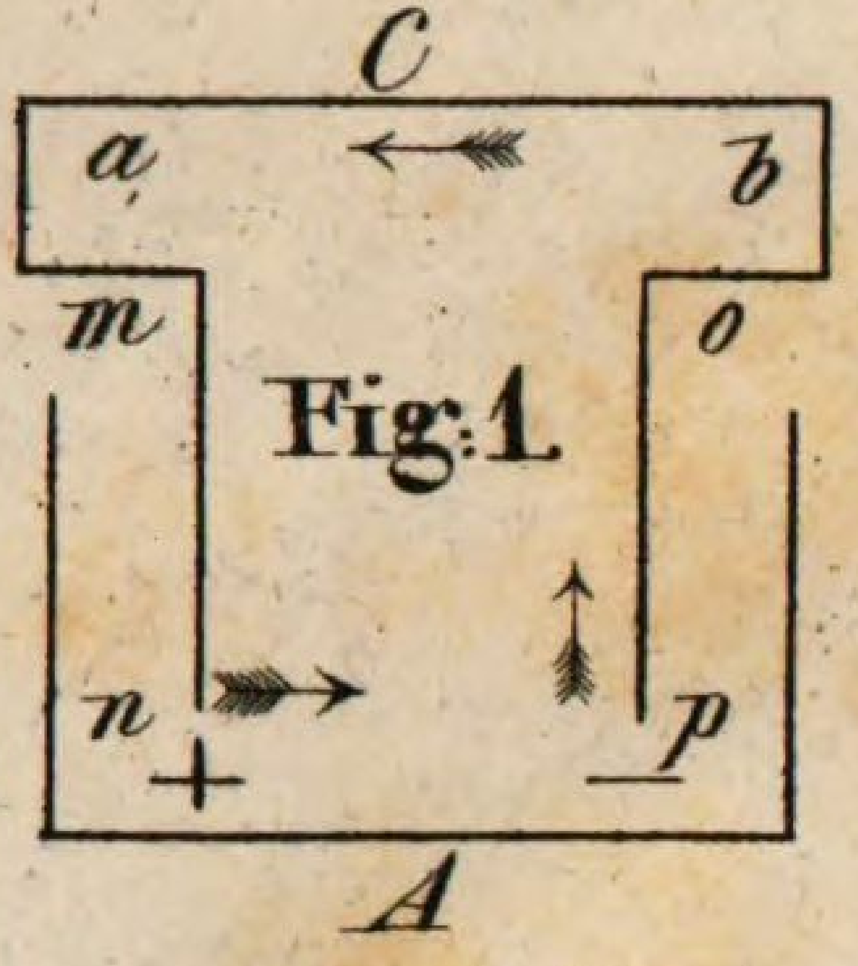


Fig:1.

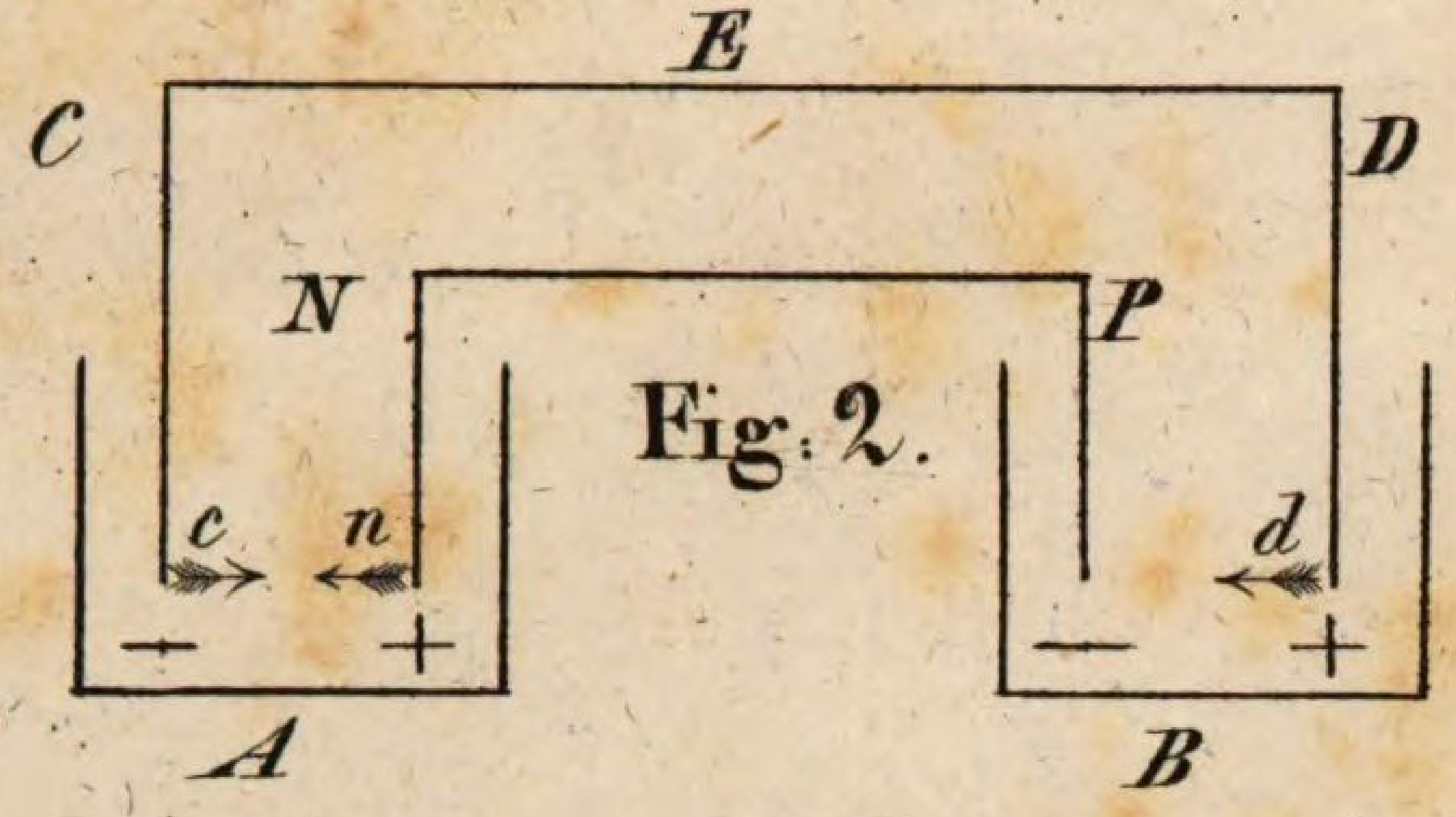


Fig: 2.

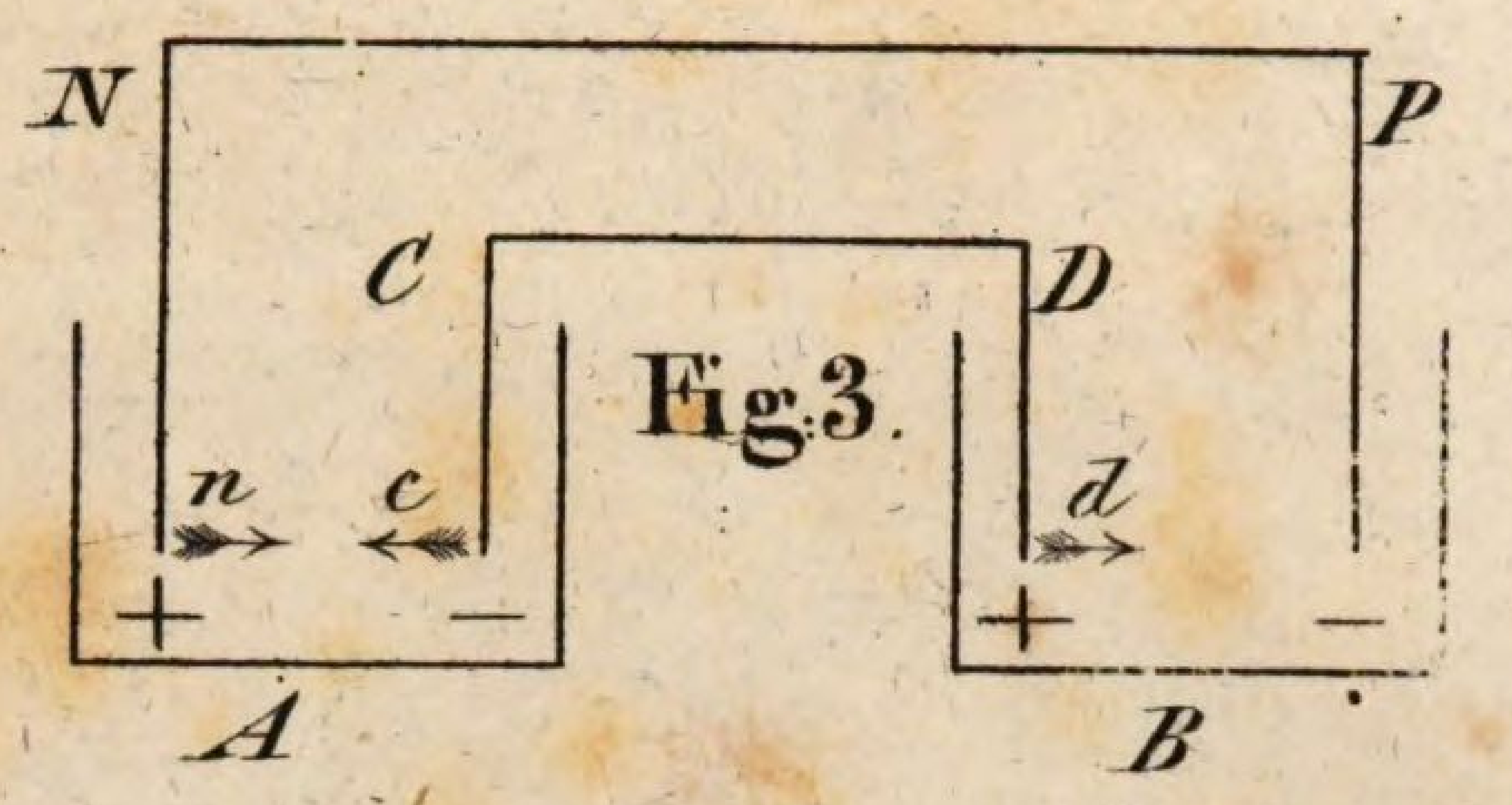


Fig:3.

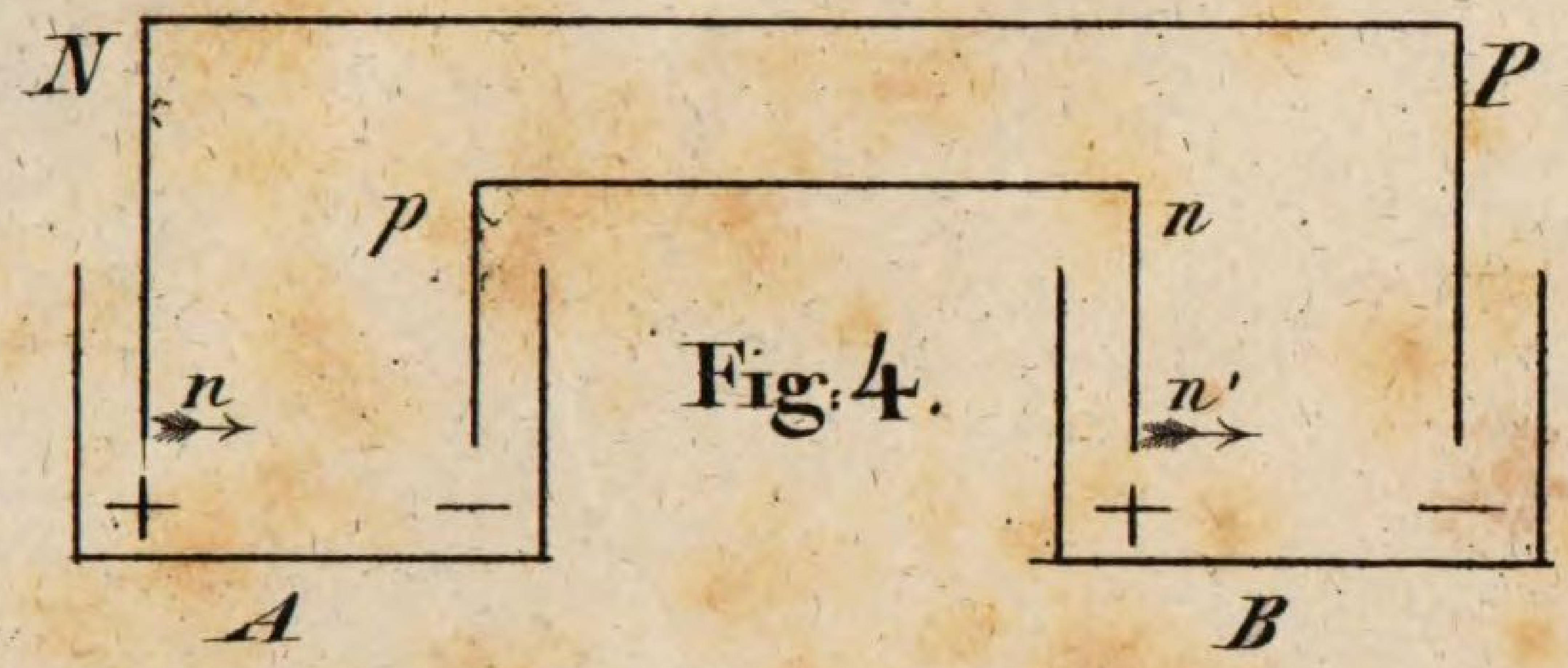


Fig:4.

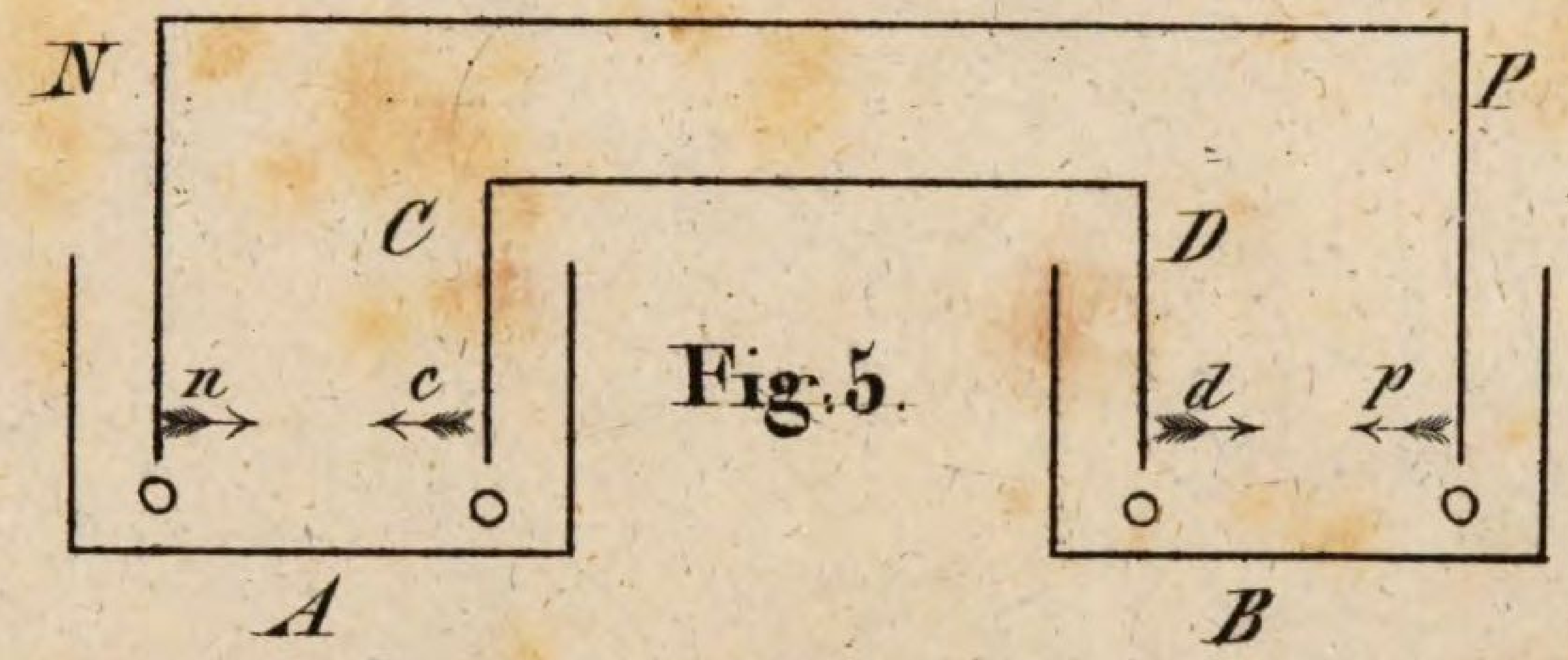


Fig:5.

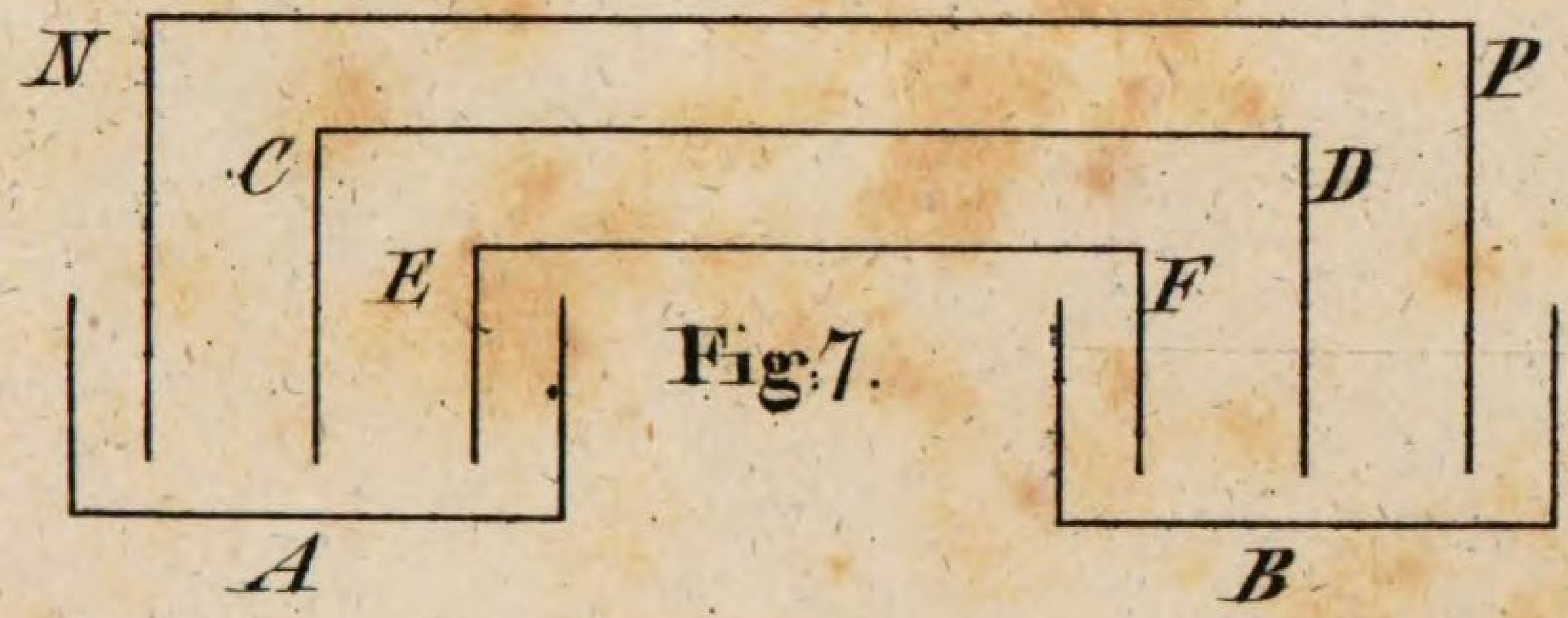


Fig:7.

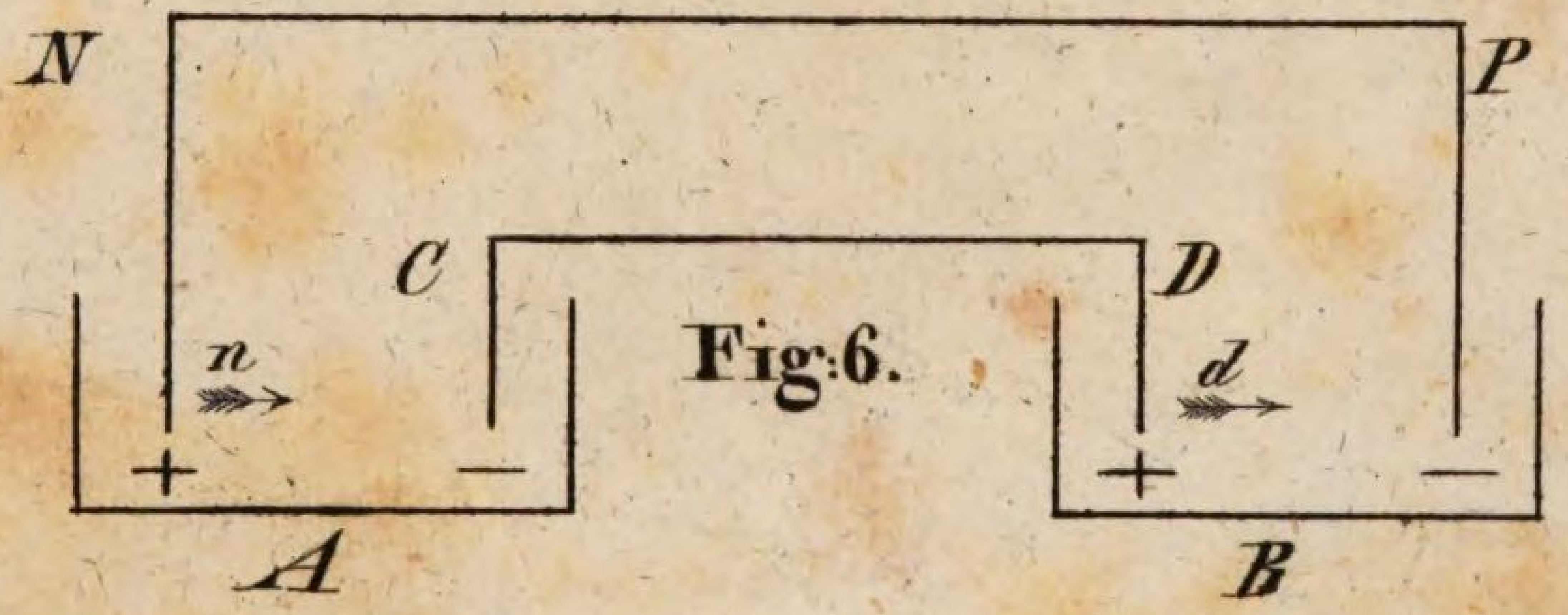
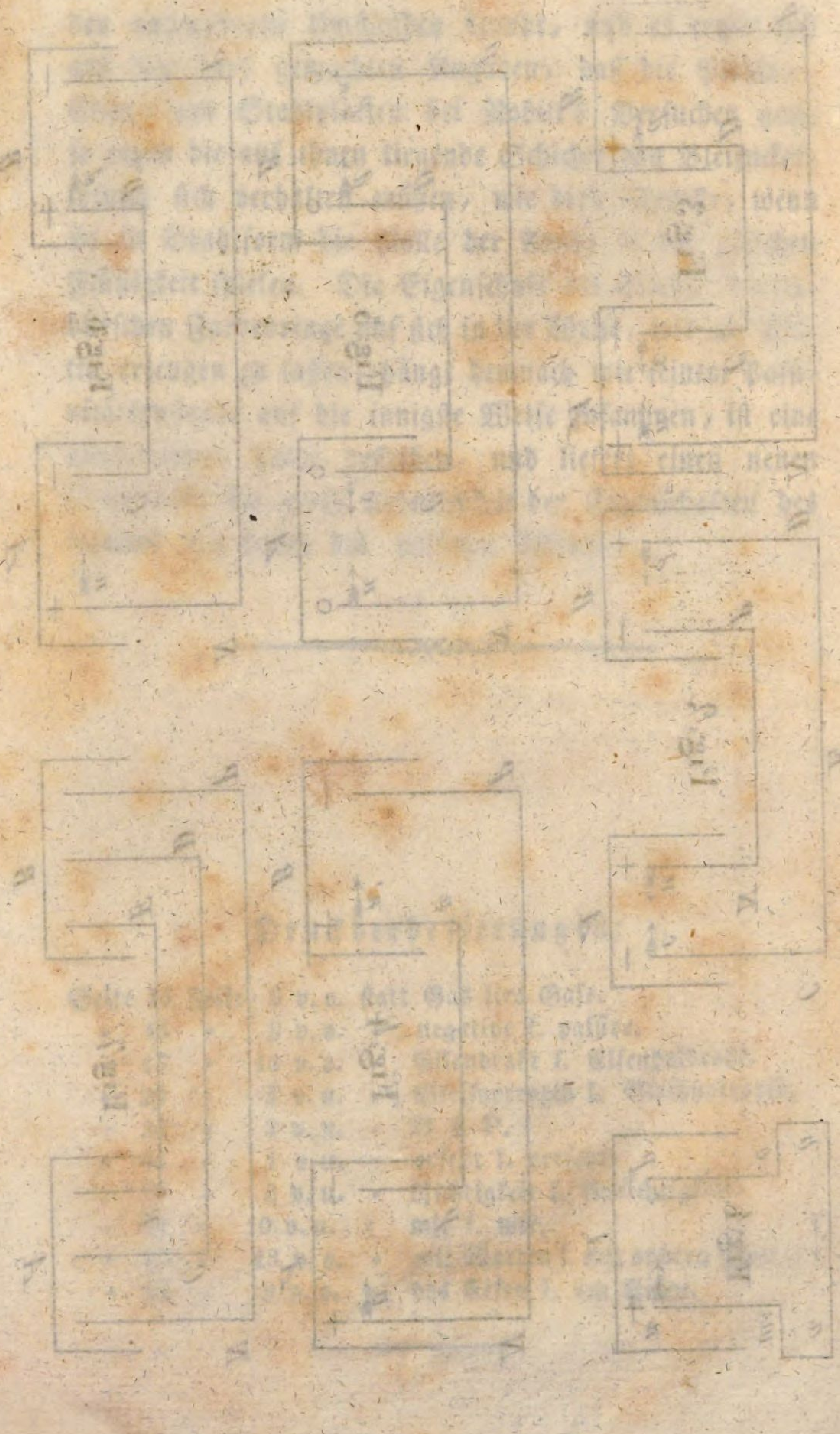


Fig:6.



de

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Schönbein, L. F.

Das Verhalten des Eisens zu dem Sauerstoff ein Beitrag zur Erweiterung elektrochemischer Kenntnisse

Basel 1837

Chem. 280 oc
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073770-1